Über die Konfiguration der Kampferchinonoxime

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

einer

Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Eberhard-Karls-Universität

zu

Tübingen

Vorgelegt von

Walter Theilacker

aus Schnaitheim a. Brenz

Druck der Buchdruckerei Eugen Göbel in Tübingen

1929

Referent: Prof. Dr. J. Meisenheimer

Von der Fakultät angenommen den 3. November 1927

Meinen lieben Eltern

Vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung und unter Leitung von

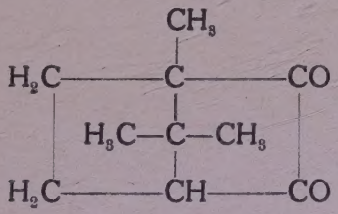
Herrn Professor Dr. J. Meisenheimer

im Chemischen Laboratorium der Universität Tübingen ausgeführt.

Es ist mir ein Bedürfnis, auch an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer für die vielseitige Förderung und die liebenswürdige Unterstützung bei dieser Arbeit herzlichst zu danken.

Einleitung.

Das Benzil ist der allgemein bekannte Fall eines α-Diketons, bei dem sämtliche nach der Hantzsch-Wernerschen Theorie möglichen Oxime verwirklicht worden sind[1]). Die endgültige Feststellung der Konfiguration dieser Oxime verdanken wir Meisenheimer und seinen Schülern[2]), die diese Untersuchungen in neuerer Zeit auch auf unsymmetrisch substituierte Benzile ausdehnten[3]), bei denen infolge der Verschiedenheit der beiden Benzolringe 4 Mono- und 4 Dioxime zu erwarten sind. Ein solcher Fall eines unsymmetrisch substituierten α-Dioxims war schon länger im d-Kampferchinon bekannt. Bereits Claisen und Manasse[4]) war es gelungen, ein Monoxim, den stabilen Isonitrosokampfer, und 3 Dioxime zu isolieren, auch vermuteten sie schon ein niedriger schmelzendes, labiles Isomeres des Isonitrosokampfers; es gelang ihnen indessen nicht, es zu isolieren. Das Verdienst, sämtliche theoretisch vorauszusehenden Oxime des Kampferchinons dargestellt zu haben, gebührt M. O. Forster. Er ent-



---

[1]) E. Beckmann und A. Köster, Ann. **274,** 1 (1893).

[2]) J. Meisenheimer, B. **54,** 3206 (1921).

[3]) J. Meisenheimer und W. Lamparter, B. **57,** 276 (1924), J. Meisenheimer und H. Lange, B. **57,** 282 (1924).

[4]) L. Claisen und O. Manasse, B. **22,** 530 (1889), Ann. **274,** 71 (1893).

deckte den labilen Isonitrosokampfer[5]), das vierte Dioxim des Kampferchinons[6]) und die beiden Isonitrosoverbindungen des Epikampfers[6]) und versuchte auch bereits die Konstitution dieser acht Oxime zu beweisen[7]). Eine Möglichkeit der Beweisführung für alle diese Oxime besteht vor allen Dingen darin, daß man zunächst die Konfiguration der beiden Isonitrosokampfer feststellt, die verhältnismäßig leicht zugänglich sind. Hat man sich einmal über diese Verbindungen Klarheit verschafft, so ergibt sich daraus die Konstitution der sämtlichen anderen Oxime. Zweck vorliegender Arbeit war es, die Reaktionen der beiden Isonitrosokampfer mit der Meisenheimerschen Ansicht über die Beckmannsche Umlagerung in Einklang zu bringen und den Konstitutionsbeweis von Forster, der dieser Ansicht zuwider lief, zu widerlegen.

---

[5]) M. O. Forster, Soc. **83**, 514 (1903).

[6]) M. O. Forster, Soc. **101**, 1340 (1912), J. Bredt und W. H. Perkin J. pr. **89**, 209 (1912).

[7]) M. O. Forster, Soc. **87**, 232 (1905).

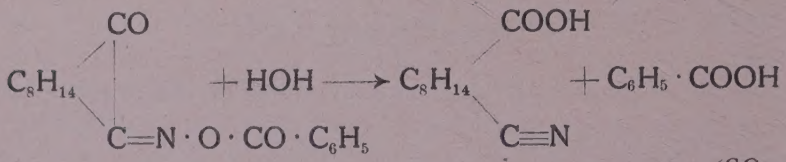
Theoretischer Teil.

Über die beiden Isonitrosokampfer haben die Untersuchungen von M. O. Forster Klarheit geschaffen, nachdem schon Oddo[8]) mehrere Formen des Isonitrosokampfers beschrieben hatte, die verschiedenes Verhalten gegen Acetylchlorid zeigen sollten, worüber aber jegliche experimentelle Angaben fehlen. Der stabile Isonitrosokampfer schmilzt bei 153°, der labile bei 114°; letzterer ist nur auf dem Umweg über das aus dem sogenannten Claisenschen Gemisch beider Oxime erhältliche m-Nitrobenzoylderivat zugänglich. Da bei der fraktionierten Kristallisation der Claisenschen Mischung das labile Derivat sich in das stabile umlagert, so versuchten wir auf anderem Wege die direkte Trennung herbeizuführen. Wir hatten beobachtet, daß stabiler Isonitrosokampfer erst bei 170° und sehr schwierig im Vakuum sublimierte, während aus dem Claisenschen Gemisch schon bei 140—150° eine reichliche Sublimation stattfindet. Das Sublimat, das mit etwas öliger Substanz verunreinigt war, zeigte nach dem Umkristallisieren aus Ligroin den Smp. 116°, es war also auf diesem Wege leider auch nicht möglich, die Umwandlung gänzlich zu vermeiden. Eine Sublimation im Hochvakuum dagegen zeigte vollen Erfolg, das erhaltene Produkt hatte allerdings einen mit der Art der Erhitzung variierenden Schmelzpunkt, besaß aber die Drehung des reinen instabilen Isonitrosokampfers: $[\alpha]_D^{15^\circ} = + 173{,}4^\circ$.

Es liegt auf der Hand, daß man bei der Frage nach der Konfiguration der beiden Isonitrosokampfer zuerst versucht, Parallelen zum α- und β-Benzilmonoxim zu ziehen. Bei den Benzoylderivaten ist die Analogie wohl am auffälligsten. Das Benzoyl-

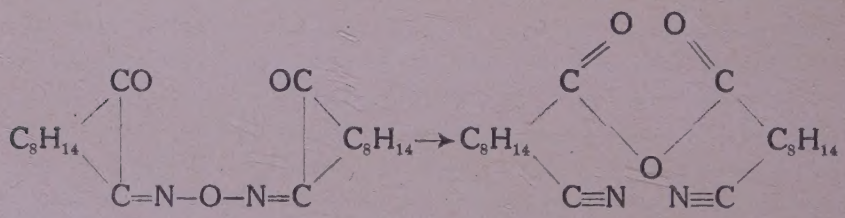
[8]) G. Oddo, B. **28**, 1915 (1895).

derivat des labilen (β-) Isonitrosokampfers ist wie das des β-Benzilmonoxims normal verseifbar[9]), während das Benzoylderivat des stabilen (α-) Isonitrosokampfers analog dem Benzoyl-α-benzilmonoxim bei der Verseifung in α-Kampfernitrilsäure[10]) übergeht:



Zur Abkürzung schreiben wir das Kampfermolekül $C_8H_{14}\begin{matrix}/\mathrm{CO}\\ |\\ \backslash\mathrm{CH_2},\end{matrix}$ wobei also die einzeln stehende Methylgruppe nach oben gerichtet ist.

Mit der anormalen Verseifung im Einklang steht die Umwandlung des Anhydrids vom α-Isonitrosokampfer beim Schmelzen in das Anhydrid der α-Kampfernitrilsäure[11]), was eine normale anti-Reaktion darstellt (vgl. unten):

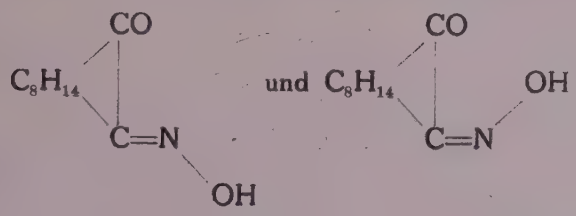


Auch Forster hat eine derartige Parallele gezogen. Bei der von ihm studierten Einwirkung von Hydrazinhydrat auf die beiden Isonitrosokampfer[12]) entsteht aus α-Isonitrosokampfer analog dem α-Benzilmonoxim unter Abspaltung der $=N-OH$-Gruppe das Kampferchinonmonohydrazon, während der β-Isonitrosokampfer wie das β-Benzilmonoxim ein Hydrazoxim liefert.

---

[9]) M. O. Forster, Soc. **83**, 526 (1903).
[10]) M. O. Forster, Soc. **83**, 528 (1903) und Soc. **85**, 907 (1904).
[11]) M. O. Forster, Soc. **83**, 531 (1903).
[12]) M. O. Forster, Soc. **105**, 1718 (1914).

Da nun nach den Untersuchungen von Meisenheimer[13]) dem α-Benzilmonoxim die anti-Konfiguration und dem β-Benzilmonoxim die syn-Konfiguration zukommt, so sind wir auf Grund der oben festgestellten Analogien berechtigt, dem α-Isonitrosokampfer die anti-Konfiguration und dem β-Isonitrosokampfer die syn-Konfiguration zuzusprechen, also:



α-Isonitrosokampfer β-Isonitrosokampfer,

entgegengesetzt den Ansichten Forsters[14]).

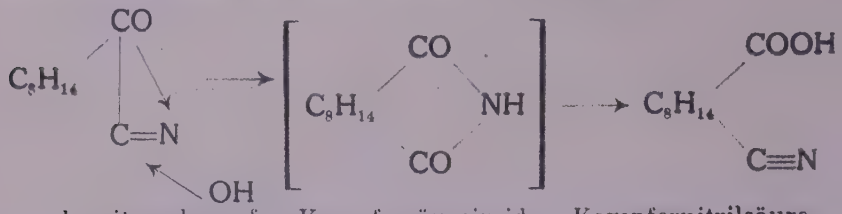
Bei den Isonitrosoepikampfern bildet die von Forster[15]) für eine anti-Konfiguration des β-Isonitrosoepikampfers ins Feld geführte sterische Hinderung bei der Methylierung des β-Phenyliminokampferoxims eher einen Beweis für die syn-Konfiguration.

Von der Beckmannschen Umlagerung, die einen Einblick in die Konstitution der Oxime erlaubt, nimmt Forster an, daß sie wegen der Gruppierung — CO - C (= NOH) — im Kampferring auf die Isonitrosokampfer nur in abgeänderter Form anwendbar wäre[16]). In Wirklichkeit aber ist die Beckmannsche Umlagerung, die der α-Isonitrosokampfer bei der Einwirkung von konz. Schwefelsäure, Phosphorpentachlorid, Beckmannscher Mischung, konz. Salzsäure usw. erleidet, schon lange beschrieben, aber nicht als solche erkannt worden. α-Isonitrosokampfer liefert mit Phosphorpentachlorid α-Kampfernitril-

---

[13]) J. Meisenheimer, B. **54**, 3206 (1921).
[14]) M. O. Forster, Soc. **87**, 232 (1905).
[15]) M. O. Forster, Soc. **101**, 1344 (1912).
[16]) M. O. Forster, Soc. **103**, 662 (1913).

säure[17]), was als normale Beckmannsche Umlagerung zweiter Art aufzufassen ist. Das Zwischenprodukt Kampfersäure-



α-Isonitrosokampfer Kampfersäureimid α-Kampfernitrilsäure

imid ist hiebei nicht zu erwarten, da dieses nach Bredt mit Phosphorpentachlorid in α-Kampfernitrilsäure übergeht[18]). Wendet man dagegen als Umlagerungsmittel konz. Schwefelsäure[19]) oder Beckmannsche Mischung[20]) an, so erhält man Kampfersäureimid, es tritt in diesem Falle also eine Beckmannsche Umlagerung erster Art ein. Beim Erwärmen mit konz. Salzsäure endlich wird die entstehende α-Kampfernitrilsäure weiter verändert zu α-Kampferaminsäure[21]). Beim β-Isonitrosokampfer liegen die Verhältnisse anders. Wir versuchten dieses Oxim ebenfalls mit Phosphorpentachlorid in der Kälte umzulagern, erhielten aber stets ein Gemisch von α-Kampfernitrilsäure mit α-Kampferaminsäure. Wir müssen daraus den Schluß ziehen, daß der β-Isonitrosokampfer sich seiner labilen Natur wegen nicht umlagern läßt, ohne daß er vorher eine Umwandlung in die α-Form erfährt. Es soll aber später gezeigt werden, daß die Beckmannsche Umlagerung bei einem Derivat dieses Oxims eintritt, wenn auch in einer anormalen Form, die aber bei Kampfer- und Terpenderivaten des öfteren beobachtet wird.

Die einzige Tatsache, die unserer Ansicht von der Konfiguration der beiden Isonitrosokampfer noch entgegen stand, war der Forstersche Konstitutionsbeweis[22]).

---

[17]) G. Oddo und G. Leonardi, Gazz. Chim. Ital. **26**, I., 409 (1896), H. Rupe und J. Splittgerber, B. **40**, 4313 (1907).

[18]) J. Bredt und A. Jwanoff, B. **58**, 56 (1925).

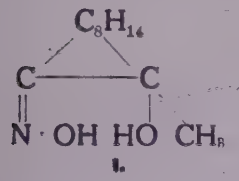
[19]) A. Angeli, B. **26**, 58 (1893), O. Manasse, B. **26**, 241 (1893).

[20]) O. Manasse, B. **26**, 241 (1893).

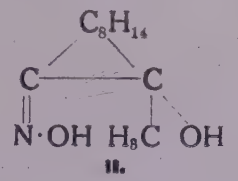
[21]) L. Claisen und O. Manasse, Ann. **274**, 71 (1893).

[22]) M. O. Forster, Soc. **87**, 232 (1905).

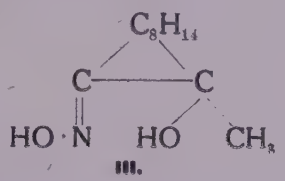
Forster ließ auf das Claisensche Gemisch Methylmagnesiumjodid einwirken, wobei die Keto- in die tertiäre Carbinolgruppe übergeht. Da hiebei ein neues asymmetrisches Kohlenstoffatom entsteht, so müßten sich theoretisch aus jedem der beiden Isonitrosokampfer zwei neue Oxime bilden, nämlich:



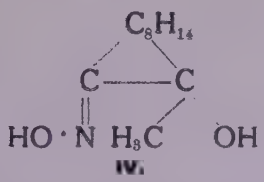
I.



II.



III.

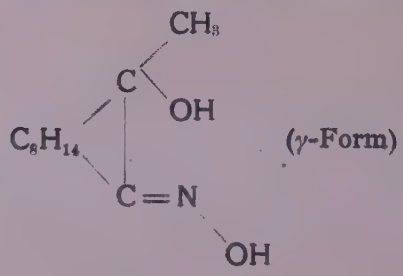


IV.

Forster stellte von diesen vier Oximen drei dar, ein α-Oxim vom Smp. 178° und der Drehung $[\alpha]_D^{15^0} = +84{,}2°$, ein β-Oxim vom Smp. 183° und der Drehung $[\alpha]_D^{15^0} = +67{,}8°$ und ein γ-Oxim vom Smp. 187° und der Drehung $[\alpha]_D^{15^0} = +45{,}0°$. Schon bei einem oberflächlichen Vergleich fällt es sofort in die Augen, daß Schmelzpunkt und Drehung des β-Oxims fast genau in der Mitte der beiden andern liegen; dazu kommt noch die Tatsache, daß das α- und das γ-Oxim miteinander Mischkristalle geben und keine Schmelzpunktsdepression zeigen. Unter dem Mikroskop erwies sich das β-Oxim, das wir nach Forsters Angaben isolierten, als ein Gemisch von langen Nadeln mit einigen sphärolithischen Aggregaten, ein künstlich aus gleichen Teilen α- und γ-Oxim durch Kristallisation aus Ligroin dargestelltes β-Oxim zeigt fast das gleiche Aussehen. Es ist uns jedenfalls nicht gelungen, ein β-Oxim im Sinne Forsters als chemisches Individuum zu isolieren, wir halten das β-Oxim für ein Gemisch aus α- und γ-Oxim und vermuten hier eine Mischkristallbildung ohne Schmelzpunktsmaximum und -minimum. Letztere Annahme wird noch wesentlich gestützt durch eine fraktionierte Kristallisation eines Ge-

misches von α- und γ-Oxim, bei der wir eine fortlaufende Reihe von Fraktionen mit Schmelzpunkten von 187° bis 178° erhielten. Wir erhalten demnach statt der erwarteten vier nur zwei Oxime. Auch Houben[23]) hat bei der Blausäureaddition an Kampferimin ähnliche Verhältnisse gefunden, er erhielt nämlich nur ein 2-Aminokampfan-2-carbonsäure-nitril. Houben nimmt hiebei an, daß der Substituent mit dem größeren Molekularvolumen aus dem Winkel der beiden Fünferringe hinausgedrängt wird, sofern die Differenz der Molekularvolumina der beiden Substituenten genügend groß ist. Auf diese Weise kann natürlich nur eines der beiden Isomeren entstehen. In unserem Falle (bei der Addition von Methylmagnesiumjodid) dürfte der Unterschied zwischen den beiden eintretenden Substituenten ($-CH_3$ und $-OMgJ$) genügend groß sein, um die gleiche Erscheinung hervorzurufen, so daß also aus den beiden Isonitrosokampfern nur je ein neues Oxim entstehen kann.

Um in diese Reaktionsprodukte Klarheit zu bringen, unterwarfen wir die einzelnen Isonitrosokampfer getrennt der Grignardschen Reaktion. Dabei wurde vor allen Dingen beobachtet, daß diese Reaktion bei kleinen Mengen von Isonitrosokampfer eine bessere Ausbeute lieferte. α-Isonitrosokampfer gibt nur das γ-Oxim, was auch schon Forster beobachtet hat. Diesem Oxim wäre also nach unserer Ansicht folgende Konstitution zuzuweisen:

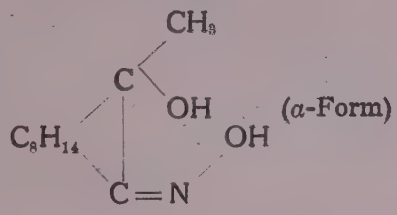


(γ-Form)

Der β-Isonitrosokampfer reagiert nicht so glatt, es entsteht hier ein Produkt vom Smp. 184° und der Drehung $[\alpha]_D^{15^\circ} = +66{,}0^\circ$, das sich durch fraktionierte Kristallisation, wenn auch nur schwie-

[23]) J. Houben und E. Pfankuch, B. **60**, 590 (1927).

rig, in die einzelnen Komponenten (α- und γ-Oxim) zerlegen läßt. Dem α-Oxim wäre demnach als Derivat des β-Isonitrosokampfers nachstehende Konstitution zuzuschreiben:

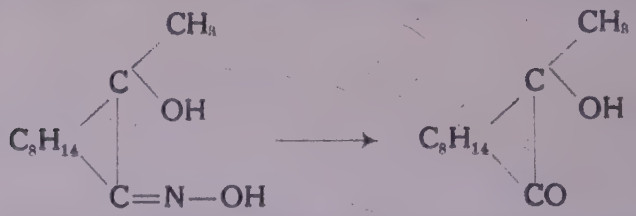


Die Bildung des γ-Oxims neben dem α-Oxim ist verständlich, wenn man sich die Labilität des β-Isonitrosokampfers vor Augen hält. Der Einfachheit halber wollen wir diese beiden Oxime im Verlaufe unserer Arbeit kurz als α- und γ-Hydroxyoxim bezeichnen.

Forster führt nun für seine Theorie die verschieden leichte Wasserabspaltung beim Erwärmen dieser Oxime mit Säure und Alkali ins Feld. α-Hydroxyoxim spaltet nur mit Säure, nicht mit Alkali Wasser ab, β- und γ-Hydroxyoxim dagegen mit Säure und Alkali, wie Forster meint, zu einem inneren Anhydrid. Daraus nimmt Forster für das schwerer Wasser abspaltende α-Hydroxyoxim die anti-Konfiguration an, für das β- und γ-Oxim bleiben dann die auf Grund der cis-trans-Isomerie möglichen beiden syn-Formen übrig. Es müßten sich demnach β- und γ-Hydroxyoxim aus α-Isonitrosokampfer bilden. damit steht aber sofort die Tatsache im Widerspruch, daß der α-Isonitrosokampfer einzig und allein das γ-Hydroxyoxim liefert. Andererseits kann aber das β-Hydroxyoxim auch kein Derivat des β-Isonitrosokampfers sein, da es sich sonst wie das α-Oxim gegen Alkali stabil erweisen sollte. Allein dieser Widerspruch stellt schon das Forstersche β-Hydroxyoxim in Frage. Da diese Hydroxyoxime dem Benzoïntypus angehören, so versuchten wir nach Feigl[24]) Kupfersalze darzustellen, um vielleicht auf diese Art und Weise Einblick in die Konstitution zu bekommen; diese Oxime bilden aber keine in Ammoniak unlöslichen Kupfersalze.

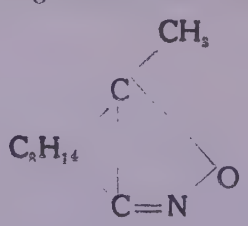
[24]) F. Feigl, G. Sicher und O. Singer, B. **58**, 2294 (1925).

Um nun die Frage nach der Existenz des β-Hydroxyoxims vollständig zu klären, versuchten wir die Oximinogruppe durch Oxydation abzuspalten. Wenn unsere Ansicht richtig wäre, sollte dann aus α-, β- und γ-Hydroxyoxim ein- und derselbe 2-Methyl-2-oxyepikampfer entstehen. Schon M. O. Forster[25]) hat



beobachtet, daß die Hydroxyoxime Permanganat und Kaliumferricyanid reduzieren, die Reaktion ist aber bei Anwendung von letzterem besser zu verfolgen. In alkalischer Lösung erhält man ein gallertiges Reaktionsprodukt, das bei beiden Oximen den Smp. 97° u. Z. zeigt. Beim Versuch, dieses Produkt umzukristallisieren, erhielten wir stets ein gelbliches Öl von terpentinartigem Geruch. Da dieses Öl stickstoffhaltig ist, so liegt wahrscheinlich ein Peroxyd vor. Läßt man den bei der Reaktion entstehenden Niederschlag in der alkalischen Lösung zwölf Stunden stehen, so geht er in Lösung und aus dieser Lösung läßt sich durch Säure ein gelbbraunes Öl ausfällen, das Nitroreaktionen gibt. Die Oxydation der Hydroxyoxime verläuft also nicht in dem von uns angestrebten Sinne, es liegt vielmehr hier einer der wenigen Fälle vor, wo ein Oxim durch Oxydationsmittel über das Peroxyd zur Nitroverbindung oxydiert wird.

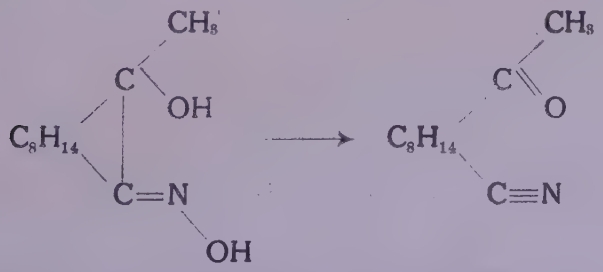
Forster[26]) nimmt an, daß sich durch Wasserabspaltung aus α-, β- und γ-Oxim ein regelrechtes und offenbar in allen Fällen



[25]) M. O. Forster, Soc. **87**, 237 (1905).
[26]) M. O. Forster, Soc. **87**, 239 (1905).

dasselbe Anhydrid bildet. Das Anhydrid, das Forster aus dem γ-Hydroxyoxim durch Erwärmen mit Alkali erhält, ist ein Öl. Schon die flüchtige Prüfung mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin zeigte uns, daß kein Anhydrid, sondern ein Keton vorlag. Da dieses Keton, wie nachher gezeigt werden soll, nur unter Aufspaltung des einen Kampferrings entstanden sein kann, so ist damit der Forstersche Konstitutionsbeweis, der sich gerade auf die Anhydridbildung stützt, hinfällig. Die Wasserabspaltung selbst verläuft beim α- und γ-Hydroxyoxim verschieden, am einfachsten ist sie beim γ-Hydroxyoxim zu verfolgen, deshalb soll dieses zuerst beschrieben werden.

Erwärmt man das γ-Hydroxyoxim mit verd. Schwefelsäure, so erhält man ein öliges Produkt, das die Drehung $[\alpha]_D^{15^0} = +76—80^0$ zeigt und in der Kälte erstarrt. Nach dem Abpressen auf Ton schmilzt es bei 37° und hat $[\alpha]_D^{15^0} = +83{,}1^0$. Durch Behandlung mit wenig Äther konnte die Substanz weiter gereinigt werden, sie zeigte dann den Smp. 38,5° und die Drehung $[\alpha]_D^{15^0} = +85{,}8^0$. Beim Erwärmen mit Alkali wird die Substanz wieder flüssig und die Drehung sinkt auf $[\alpha]_D^{15^0} = +42—43^0$. Diese Drehungsänderung wird wahrscheinlich durch einen teilweisen Übergang in ein stereoisomeres Keton hervorgerufen. Versuche zur Trennung der Isomeren wurden nicht unternommen. Forster, der die Wasserabspaltung mit Alkali durchführte, ist es dadurch nicht gelungen, ein festes Produkt zu erhalten. Die Reaktion, die beim Erwärmen mit Säure eintritt, ist nichts anderes, als eine Beckmannsche Umlagerung zweiter Art:



Man erhält also das Methylketon der α-Kampfernitrilsäure, das 1-Acetyl-1,2,2-trimethyl-3-cyancyclopentan.

$C_{11}H_{17}ON$. Daß wirklich ein derartiges Nitrilketon vorliegt, konnten wir beweisen einerseits durch Darstellung eines 2,4-Dinitrophenylhydrazons vom Smp. 180° und eines Semikarbazons vom Smp. 242° u. Z., andererseits durch Verseifung der Nitrilgruppe.

Kocht man das Nitrilketon 6 Stunden mit 15%iger wässeriger Kalilauge, so geht es in Lösung. Dabei entsteht zu 10 % eine basische Substanz vom Smp. 248°, die bei der Verseifung mit alkoholischer Kalilauge fast ausschließlich auftritt, und zu 90 % eine Ketosäure (1-Acetyl-1,2,2-trimethylcyclopentan-3-carbonsäure, $C_{11}H_{18}O_3$), die als Rohprodukt bei 72° schmilzt. Durch vierfache fraktionierte Kristallisation gelingt es, aus dem Rohprodukt zwei Isomere zu isolieren, eine Ketosäure vom Smp. 85° und der Drehung $[\alpha]_D^{15^0} = +67{,}5^0$ (bezeichnet als α-Form), sowie in geringerer Menge eine Ketosäure vom Smp. 84° (bezeichnet als β-Form), die mit der ersteren eine Schmelzpunktsdepression von 10° gibt. Das Auftreten dieser isomeren Säuren zeigt uns ganz deutlich, daß beim Erhitzen mit Alkali eine gewisse Isomerisierung eintritt, was auch schon aus dem Drehungsrückgang beim Erwärmen mit wässeriger Kalilauge hervorgeht. Welche Ketosäure aber nun dem Nitrilketon vom Smp. 38,5° entspricht, können wir nicht ohne weiteres entscheiden. Daß aber Ketosäuren vorliegen, zeigen die Reaktionen mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin und Semikarbazid, die Ketosäure vom Smp. 85° liefert mit ersterem ein gelbes 2,4-Dinitrophenylhydrazon, das sich in Soda und Alkali mit tiefroter Farbe löst, mit letzterem ein weißes, ebenfalls alkalilösliches Semikarbazon. Haller[27]) hat, ausgehend vom α-Kampfernitrilsäuremethylester, eine ähnliche Säure dargestellt, die das Phenylketon der α-Kampfernitrilsäure ist, merkwürdigerweise ist aber diese Säure optisch inaktiv und liefert kein Oxim und Semikarbazon.

Verseift man das Nitrilketon mit alkoholischer Kalilauge, so erhält man 90 % der Base vom Smp. 248° und 10 % der Ketosäure. Es laufen also bei der Verseifung des Nitrilketons zwei verschiedene Reaktionen nebeneinander her, von denen die eine von

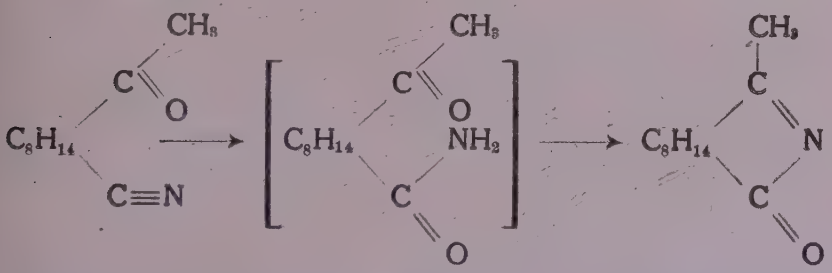
[27]) A. Haller und F. S. Legagneur, C. r. **180**, 884 (1925).

wässeriger, die andere von alkoholischer Kalilauge begünstigt wird, also:

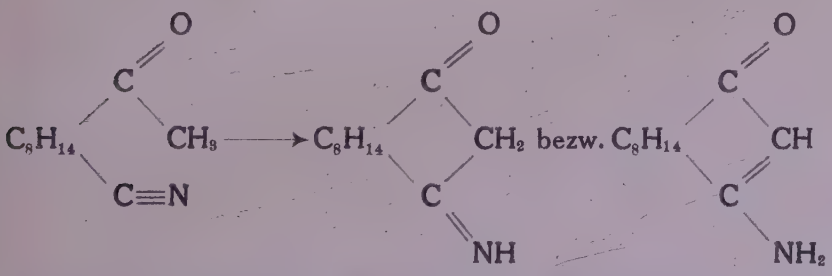
$$\text{Nitrilketon} \xrightarrow[\text{Kalilauge}]{\text{wässerige}} 90\,\% \text{ Ketosäure} + 10\,\% \text{ Base vom Smp. } 248^{\circ}$$

$$\text{Nitrilketon} \xrightarrow[\text{Kalilauge}]{\text{alkoholische}} 10\,\% \text{ „ } + 90\,\% \text{ „}$$

Wir erwarteten eigentlich bei dieser Reaktion das Amid der Ketosäure oder diese selbst, statt dessen entstand nun eine basische Substanz, die dieselbe Bruttoformel wie das Nitrilketon hatte und auch bei der Molekulargewichtsbestimmung sich also monomolekular erwies. Da die Base keine Reaktionen auf die Ketogruppe mehr zeigte, so vermuteten wir anfangs, daß folgende Reaktion vor sich gegangen wäre:

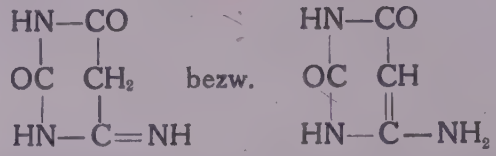


Es hätte sich also auf diese Weise ein α-Pyridonderivat gebildet. Die weitere Untersuchung zeigte aber, daß die Nitrilgruppe mit der CH_3-Gruppe in Reaktion getreten war, folgendermaßen:

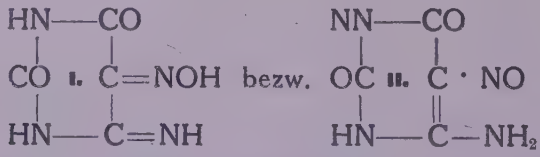


Es ist also der Kampferring um ein C-atom vergrößert worden und ein 1,8,8-Trimethylbicyclo-[1,2,3]-4-iminooc-

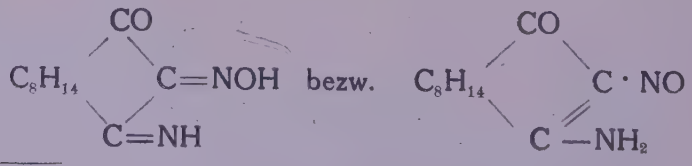
tanon-2, $C_{11}H_{17}ON$, entstanden. Daß diese Substanz basische Eigenschaften zeigen muß, ergibt sofort ein Vergleich mit der Iminobarbitursäure:



Die rechten Molekülhälften sind bei beiden Formelbildern dieselben. Das Amin vom Smp. 248° ist genau so wie die Iminobarbitursäure in Essigsäure unlöslich und in verd. Mineralsäuren leicht löslich, dagegen gibt die Iminobarbitursäure ein Natriumsalz, was das Amin vom Smp. 248° nicht tut. Behandelt man die Iminbase mit N_2O_3 in schwefelsaurer Lösung, so bildet sich eine tiefviolette Nitrosoverbindung vom Smp. 239° u. Z., die in Soda und Essigsäure unlöslich ist und sich in Mineralsäuren mit hellgelber, in Alkalien mit tiefroter Farbe löst. Aus den Lösungen in Säure und Alkali kann die Nitrosoverbindung wieder unverändert ausgefällt werden. Auch die Iminobarbitursäure liefert ein ähnliches Derivat, die Iminoviolursäure oder das Nitrosoaminopyrimidon[28]):



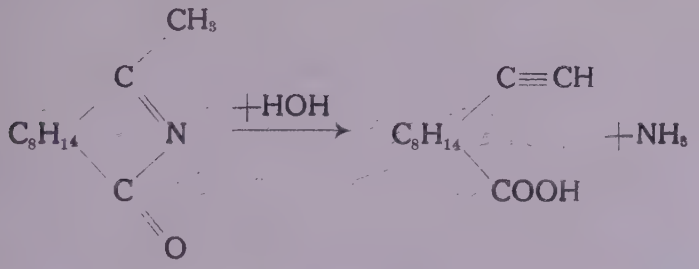
Dieses reagiert als freier Grundkörper nach der Formel II, als Base und Säure nach der Formel I. Das Nitrosoaminopyrimidon ist rot, seine Säuresalze sind rein weiß, seine Alkalisalze rosa bis rot gefärbt. Dieselben Verhältnisse treten bei unserem Amin auf, die Nitrosoverbindung muß deshalb folgendermaßen konstituiert sein:



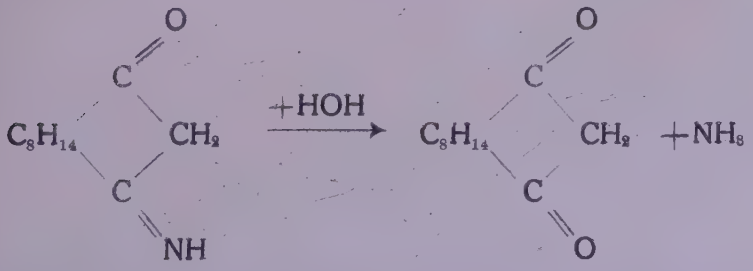
[28]) J. Lifschitz und L. Kritzmann, B. **50**, 1719 (1917).

Hier ist der freie Grundkörper violett, die Säuresalze sind hellgelb und die Alkalisalze tiefrot gefärbt.

Die Iminobarbitursäure spaltet beim Erhitzen mit verd. Salzsäure Ammoniak ab. Erhitzen wir unser Amin mit konz. Salzsäure auf 100°, so geschieht überhaupt nichts; erst beim Erhitzen mit konz. Salzsäure in der Bombe auf 150° tritt Ammoniakabspaltung ein und es bildet sich eine Substanz von der Zusammensetzung $C_{11}H_{16}O_2$ und ausgesprochen saurem Charakter, die sich glatt in Soda löst und bei 223° schmilzt. Sie besitzt einen stark ungesättigten Charakter, entfärbt Permanganat in sodaalkalischer Lösung sofort und addiert Brom in Chloroformlösung. Wenn wir unsere Pyridonformel heranziehen, so wäre eine Säure von der Zusammensetzung $C_{11}H_{16}O_2$ nur als Acetylensäure denkbar:

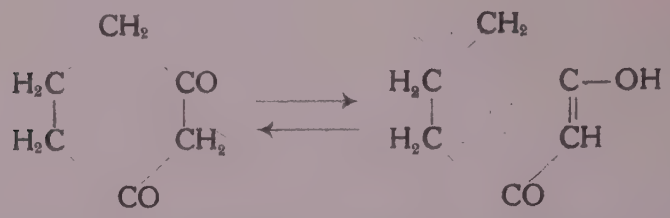


Dagegen spricht aber, daß der Methylester der Säure kein Silbersalz liefert, womit diese Formulierung also vollkommen hinfällig geworden ist. Bei der Formulierung als Diketonmonimin müßte aus diesem unter Ammoniakabspaltung das Diketon selbst entstehen:



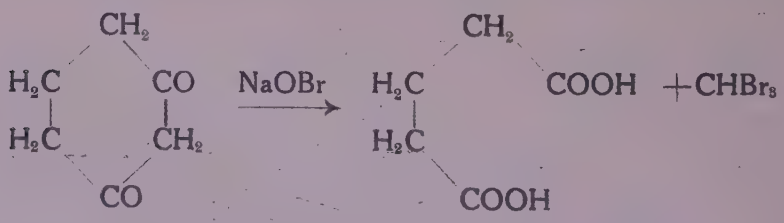
d. h. ein Kampferchinon, bei dem zwischen die beiden Ketogruppen eine CH_2-Gruppe eingeschoben ist. Dieses wäre zu bezeichnen als

1,8,8 - Trimethylbicyclo - [1,2,3] - octandion - 2,4, $C_{11}H_{16}O_2$. Daß tatsächlich ein Körper von dieser Zusammensetzung als starke Säure reagieren kann, zeigt ein Vergleich mit dem Dihydroresorcin[29]:



das als Säure in der Enolformel reagiert. Das Dihydroresorcin ist eine starke Säure, die sich in Soda löst und in dieser Lösung Permanganat sofort entfärbt. Brom wird ebenfalls sofort addiert, die Ester, die nach Vorländer[30]) gegen Wasser beständig sind, geben keine Salze mehr. Alle diese Eigenschaften zeigt unser Diketon auch. Zum Unterschied davon gibt aber das Dihydroresorcin mit Eisenchlorid in wässeriger Lösung eine intensiv violettrote Färbung und liefert Ketoderivate, nämlich ein Monoxim, ein Dioxim, ein Monohydrazon und ein Cyanhydrin.

Vorländer[31]) hat sich nun bei dem Konstitutionsbeweis des Dihydroresorcins einer eleganten Aufspaltungsreaktion bedient, die zur Glutarsäure führt. Es ist dies die Oxydation mittels Hypobromit in alkalischer Lösung, bei der die zwischen den beiden Ketogruppen stehende Methylengruppe als Bromoform abgespalten

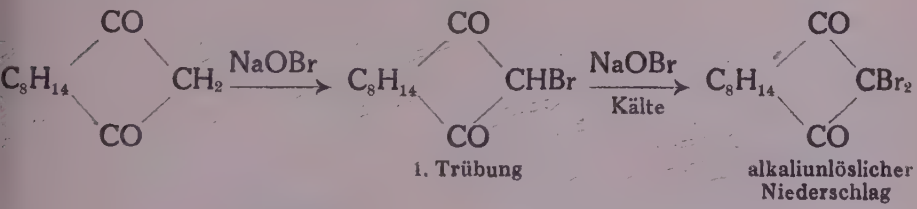


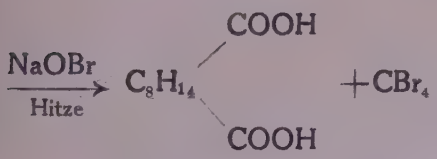
[29]) G. Merling, Ann. **278,** 20 (1894), D. Vorländer, Ann. **294,** 253 (1897).

[30]) D. Vorländer, Ann. **294,** 253 (1897).

[31]) D. Vorländer und M. Kohlmann, B. **32,** 1878 (1899).

wird. Wenn wir diese Reaktion auf unser 1,3-Diketon anwenden, so müßte daraus die d-Kampfersäure entstehen. Gibt man zu der alkalischen Lösung des Diketons in der Kälte langsam Hypobromit, so entsteht eine weiße Trübung, die schnell wieder in Lösung geht, bei weiterem Zusatz von Hypobromit fällt ein weißer, bromhaltiger Niederschlag aus. Die Reaktion führt demnach in der Kälte nur bis zu einem Bromderivat. Erwärmt man aber die alkalische Lösung zum Sieden, so geht der weiße Niederschlag in Lösung, während mit den Wasserdämpfen Tetrabromkohlenstoff abdestilliert. Die alkalische Lösung liefert beim Ansäuern in quantitativer Ausbeute d-Kampfersäure vom Smp. 185,5°, die durch eine Mischprobe mit reiner d-Kampfersäure vom Smp. 187° identifiziert wurde. Die Reaktion mit Hypobromit geht also folgendermaßen vonstatten:





Diese Aufspaltung verläuft im Gegensatz zu der des Dihydroresorcins erst in der Hitze. Daß dabei Tetrabromkohlenstoff auftritt, ist keine Ausnahme, denn es wurde schon von Wallach[32]) beobachtet, daß je nach der Art des angewandten Ketons und der Konzentration desselben Bromoform oder Tetrabromkohlenstoff entsteht. Die Konstitution des Diketons und des sich von diesem ableitenden Ketimins ist damit klar bewiesen.

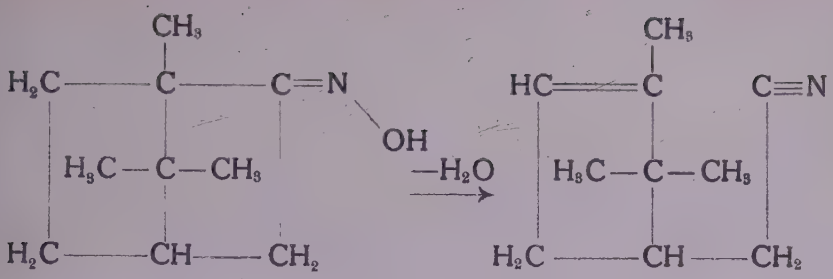
Wir kommen nun auf die Wasserabspaltung beim α-Hydroxyoxim zurück. Diese verläuft bei weitem nicht so einheitlich wie beim γ-Hydroxyoxim. Erwärmt man das α-Hydroxyoxim mit

[32]) O. Wallach, Ann. **275**, 147 (1893).

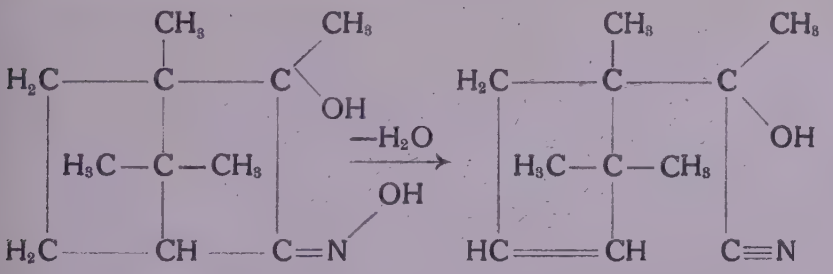
verd. Schwefelsäure, so entsteht ein öliges Produkt von der Drehung $[\alpha]_D^{15^0} = +62 - 65^0$, das bei tiefer Temperatur zum Teil erstarrt, bei gewöhnlicher Temperatur aber wieder flüssig wird. Beim Erwärmen mit Alkali wurde ein stark schwankender Drehungsanstieg beobachtet (um 7—43 °), den wir uns nicht erklären können, da von den drei in diesem Öl enthaltenen Stoffen (vgl. unten) der eine beim Erwärmen mit Alkali einen Drehungsabfall zeigt und die beiden andern sich nicht verändern. Das Öl besteht zu ungefähr 40 % aus dem Nitrilketon, das bei der Wasserabspaltung aus γ-Hydroxyoxim entsteht, zu 10 % aus einer ätherunlöslichen Substanz vom Smp. 291 ° und zu ungefähr 50 % aus einem nicht kristallisierenden stickstoffhaltigen Öl. Das Nitrilketon ist entstanden durch teilweise Umlagerung des unbeständigen α-Hydroxyoxims in das γ-Isomere beim Erwärmen mit Schwefelsäure und nachträgliche Wasserabspaltung. Die hochschmelzende Substanz ist auf Grund einer Molekulargewichtsbestimmung dimolekular und zeigt dieselbe Zusammensetzung wie das Ausgangsmaterial, also $(C_{11}H_{19}O_2N)_2$. Sie verhält sich Säuren und Alkalien gegenüber indifferent und wurde nicht weiter untersucht. Das stickstoffhaltige Öl, das nach dem Abtrennen des Nitrilketons mit Semikarbazid zurückbleibt, zeigt eine Drehung $[\alpha]_D^{15^0} = +76{,}7^0$, die sich beim Erwärmen mit Alkali nicht ändert, und besitzt dieselbe Bruttoformel wie das Nitrilketon, nämlich $C_{11}H_{17}ON$. 2,4-Dinitrophenylhydrazin, Semikarbazid, Pikrinsäure und Benzoylchlorid gegenüber verhält es sich indifferent, es liegt also hier kein Keton und keine Base vor. Da das Öl Permanganat in alkoholisch-wässeriger Sodalösung entfärbte, so vermuteten wir eine ähnliche Reaktion wie beim Erwärmen des d-Kampferoxims mit verd. Schwefelsäure. H. Goldschmidt[33]) und R. Leuckart[34]) haben gezeigt, daß d-Kampferoxim beim Erwärmen mit verd. Schwefelsäure in das ungesättigte α-Kampfonitril übergeht, und Bredt[35]) formulierte diese Reaktion bereits als Beckmannsche Umlagerung:

---

[33]) H. Goldschmidt, B. **20,** 484 (1887).
[34]) R. Leuckart und E. Bach, B. **20,** 110 (1887).
[35]) J. Bredt, B. **26,** 3054 (1893), Ann. **289,** 15 (1896).

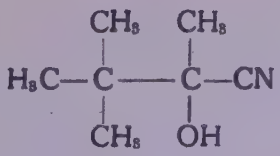


Übertragen wir dies auf das α-Hydroxyoxim, so erhalten wir



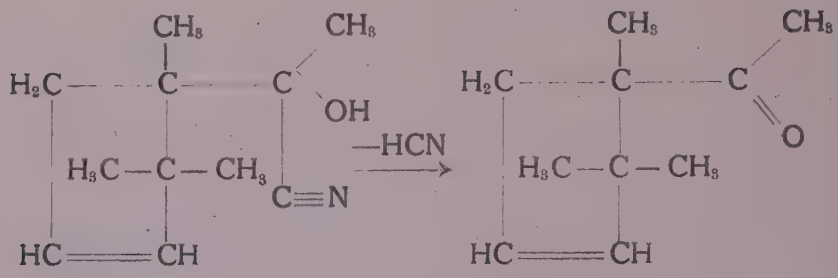
ein ungesättigtes Cyanhydrin, ein 1,2,2-Trimethyl-1-(α-cyan-α-oxyäthyl)-cyclopenten-3, $C_{11}H_{17}ON$, worauf die Eigenschaften unseres Öls stimmen.

Wir versuchten das Cyanhydrin zur Oxysäure zu verseifen, aber immer mit negativem Erfolg. Es darf aber trotzdem nicht an dem Vorhandensein einer Nitrilgruppe gezweifelt werden, da z. B. Pinakolincyanhydrin dasselbe Verhalten zeigt.



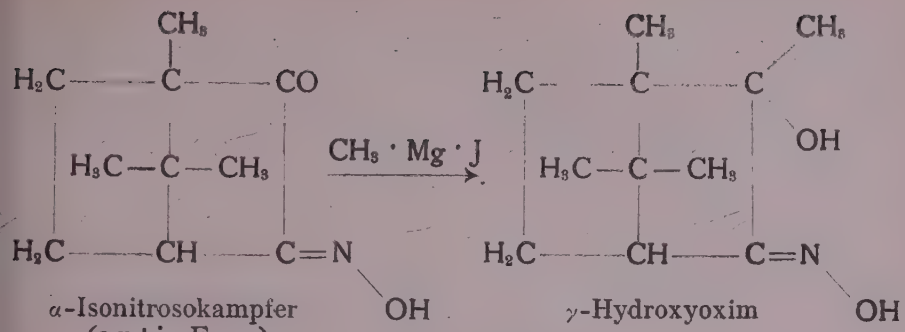
Behandelt man dieses Cyanhydrin mit verseifenden Agenzien, so wird regelmäßig unter Blausäureabspaltung Pinakolin zurückgebildet. Destillieren wir unser Cyanhydrin im Vakuum, so bildet

sich ein farbloser Vorlauf von charakteristischem Geruch, aus dem mittels 2,4-Dinitrophenylhydrazin ein Keton von der Zusammensetzung $C_{10}H_{16}O$ isoliert werden kann. Dieses Keton ist zweifellos aus dem Cyanhydrin durch Blausäureabspaltung entstanden, da vor der Destillation sämtliche Ketone mit Semikarbazid entfernt worden waren, also:



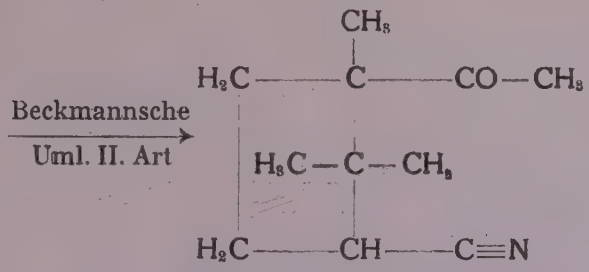
Das entstandene ungesättigte Keton ist demnach das Methylketon der Lauronolsäure, ein 1-Acetyl-1,2,2-trimethylcyclopenten-3, $C_{10}H_{16}O$. Mit verseifenden Mitteln war die Blausäureabspaltung aus dem Cyanhydrin nicht durchzuführen, nur einmal gelang es uns, das Keton in Gestalt seines 2,4-Dinitrophenylhydrazons zu isolieren, als wir aus einem Gemisch von α- und γ-Hydroxyoxim mit verd. Schwefelsäure Wasser abspalteten und das entstandene Rohprodukt mit alkoholischer Kalilauge verseiften. Dabei ging das Nitrilketon in die Iminbase über, während aus dem Cyanhydrin sich das ungesättigte Keton bildete.

Da die Abspaltung von Wasser aus den Hydroxyoximen nichts anderes als eine Beckmannsche Umlagerung darstellt, so gelingt es durch Aufklärung der dabei entstehenden Produkte die beim instabilen Isonitrosokampfer versagende Beckmannsche Umlagerung trotzdem auf diesem Umweg durchzuführen. Legen wir hiebei die in neuerer Zeit allgemein anerkannte Anschauung von Meisenheimer über die Beckmannsche Umlagerung zugrunde, so erhalten wir Konfigurationen für die Isonitrosokampfer, die mit den Eigenschaften derselben vollkommen übereinstimmen und auch dem Vergleich mit der Benzilreihe standhalten:

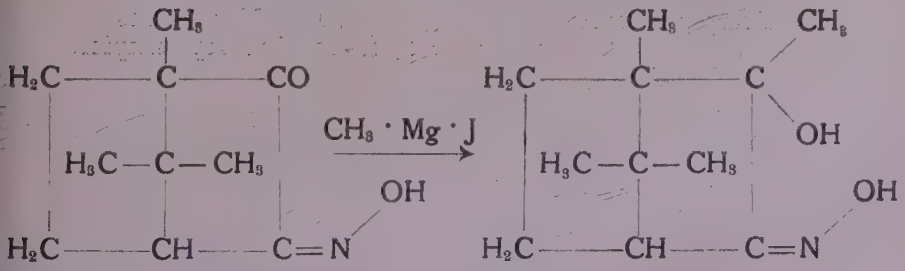


α-Isonitrosokampfer (anti-Form)

γ-Hydroxyoxim

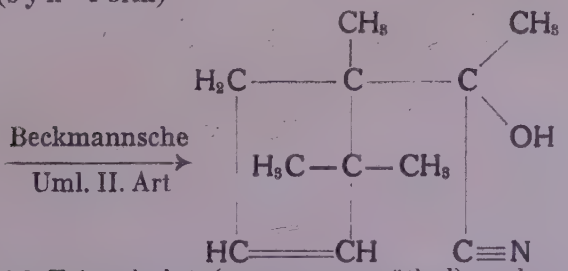


1,2,2-Trimethyl-1-acetyl-3-cyancyclopentan



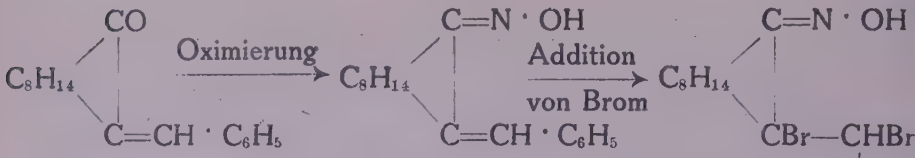
β-Isonitrosokampfer (syn-Form)

α-Hydroxyoxim

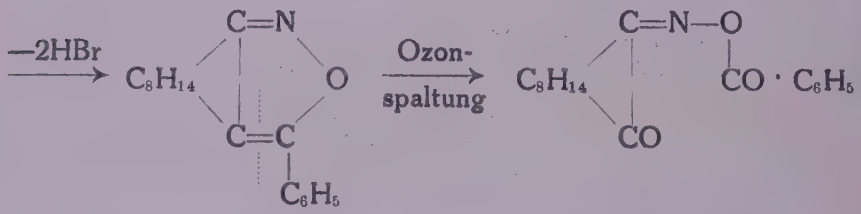


1,2,2-Trimethyl-1-(α-cyan-α-oxyäthyl)-cyclopenten-3.

Vorliegende Beweisführung beruht nur auf Analogieschlüssen zwischen der Kampferchinon- und der Benzilreihe. Einen unabhängigen Beweis würde die Ozonspaltung des aus dem d-Benzalkampferoxim dargestellten Kampfoisoxazols liefern, folgendermaßen:



d-Benzalkampfer | d-Benzalkampferoxim | Dibromid



Kampfoisoxazol

Benzoylderivat des
s y n - Isonitrosoepikampfers.

Praktischer Teil.

Darstellung des Claisenschen Gemisches.

Es wurde nach den Angaben von Claisen und Manasse[36]) verfahren, wobei wir aber die Tatsache feststellten, daß das metallische Natrium mit dem Kampfer bereits bei gew. Temperatur in abs. Äther stürmisch reagieren kann. Wir gaben deshalb erst das metallische Natrium in den abs. Äther und setzten dann unter Eiskühlung den Kampfer zu. Unsere Ausbeute belief sich im Höchstfalle auf 34 % der Theorie.

Stabiler (α-) Isonitrosokampfer.

Der stabile Isonitrosokampfer wurde aus dem Claisenschen Gemisch durch Erhitzen über den Schmelzpunkt dargestellt, eine Umwandlung, die bereits M. O. Forster[37]) beschrieben hat:

Je 10 g Claisensches Gemisch werden im Schwefelsäurebad bis auf 155° erhitzt. Man läßt dann die Temperatur langsam auf 150° sinken und kühlt durch Herausnehmen des Kolbens aus dem Bade rasch ab. Das erhaltene Produkt wird aus Ligroin und Benzol, dann aus verd. Methylalkohol und zuletzt wieder aus Ligroin und Benzol umkristallisiert. Ausbeute: 5,7 g (57 %) vom Smp. 153°.

Bei Anwendung größerer Mengen tritt eine heftige Zersetzung unter starker Gasentwicklung ein, ebenso, wenn die Temperatur über 155° gesteigert wird.

---

[36]) L. Claisen und O. Manasse, Ann. **274**, 71 (1893).

[37]) M. O. Forster, Soc. **83**, 535 (1903).

[m-Nitrobenzoyl]-isonitrosokampfer.

Die Acylierung erfolgte entsprechend den Angaben von M. O. Forster[38]). Das m-Nitrobenzoylchlorid gaben wir dabei in ätherischer Lösung zu, um zu verhindern, daß das entstehende Benzoylderivat Säurechlorid einschließt und verfuhren also folgendermaßen:

32 g Claisensches Gemisch werden in 250 cm³ Wasser, die 16 g Natriumhydroxyd enthalten, gelöst und unter Kühlung und häufigem Umschütteln mit einer Lösung von 33 g m-Nitrobenzoylchlorid in Äther (100 cm³) versetzt. Nach längerem Schütteln unter Kühlung hat sich das Produkt feinkörnig abgesetzt. Es wird abfiltriert und nach dem Waschen mit verdünntem Alkali aus Alkohol umkristallisiert. Ausbeute: 16,5 g gelbes m-Nitrobenzoylderivat vom Smp. 136°. Der in Alkohol unlösliche Rückstand wird dann aus Essigester umkristallisiert, man erhält auf diese Weise 2 g weißes m-Nitrobenzoylderivat vom Smp. 152°. Gesamtausbeute (an reinen Benzoylderivaten): 18,5 g = 32 %.

Wir machten bei der Benzoylierung gelegentlich die interessante Beobachtung, daß der instabile Isonitrosokampfer zuerst in Reaktion tritt. Der unveränderte Isonitrosokampfer, der zurückgewonnen wurde, erwies sich als stabile Form.

Läßt man das rohe Benzoylierungsprodukt mit verdünntem Alkali längere Zeit stehen, so tritt unter Selbsterwärmung vollkommene Verseifung ein. Filtriert man die ausgeschiedenen Natriumsalze der α-Kampfernitrilsäure und der m-Nitrobenzoësäure ab, so läßt sich aus dem Filtrat mit Essigsäure eine kleine Menge Substanz vom Smp. 106 bis 108° fällen, die nach dem Umkristallisieren aus Ligroin bei 110° schmilzt. Die Substanz ist nicht identisch mit dem β-Isonitrosokampfer, sie scheint der Analyse nach β-Kampfernitrilsäure zu sein.

0,2258 g Subst.: 15,7 cm³ trockn. N (23°, 733 mm).

$C_{10}H_{15}O_2N$ (181,18) Ber.: N 7,71 %,
Gef.: N 7,73 %.

Bei einer Wiederholung dieser Verseifung gelang es nicht, diese Substanz wiederum zu isolieren.

---

[38]) M. O. Forster, Soc. **83**, 533 (1903).

Instabiler (β-) Isonitrosokampfer.

Zur Darstellung dieser Verbindung wurden die Angaben von M. O. Forster[39]) in folgender Weise abgeändert:

2 g des gelben m-Nitrobenzoylderivats werden in 25 cm³ kochendem abs. Alkohol gelöst, rasch abgekühlt und mit 4 g Ätzkali in der geringsten Menge Wasser versetzt. Die Kristalle, die sich beim Abkühlen der alkoholischen Lösung ausgeschieden haben, gehen nach dem Zusatz des Alkalis mit tiefroter Farbe in Lösung. Die rote Lösung wird dann sofort bei 40 bis 50° im Vakuum eingedampft. Das rote Produkt, das aus mehreren solchen Versuchen erhalten wurde, wird in der fünffachen Menge Wasser gelöst und der β-Isonitrosokampfer sofort mit Kohlendioxyd ausgefällt, abfiltriert und auf Ton getrocknet. Das schwach braun gefärbte Rohprodukt wird aus siedendem Ligroin umkristallisiert, man erhält auf diese Weise den β-Isonitrosokampfer in schwach gelb gefärbten Kristallen vom Smp. 114°. Ausbeute: 4,5 g (aus 12 g m-Nitrobenzoylderivat) = 68 %.

Sublimation der beiden Isonitrosokampfer.

a) im gew. Vakuum:

2 g Claisensches Gemisch werden in einem Knierohr im Vakuum (15 mm) langsam erhitzt. Bei 130° tritt Sublimation ein, die bei 150° ein Maximum zeigt. Die sublimierten, federförmigen Kristalle (0,2 g) sind mit einer geringen Menge öliger Beimengung verunreinigt und zeigen nach dem Umkristallisieren aus Ligroin den Smp. 116°. Stabiler Isonitrosokampfer zeigt bei dieser Temperatur noch keine Spur einer Sublimation.

b) im Hochvakuum:

2 g Claisensches Gemisch werden vier Stunden bei 100° und 1 bis 2 mm Druck in einem kleinen Rundkolben mit aufgesetztem weiten Glasrohr erhitzt. Das Glasrohr ist durch einen aufgeschmolzenen Kühlmantel mit kaltem Wasser kühlbar, und die ganze Apparatur sitzt bis zur Anfangsstelle der Kühlung im siedenden

[39]) M. O. Forster, Soc. **85**, 904 (1904).

Wasserbad. Das Sublimat besteht aus leicht gelb gefärbten Kristallkrusten vom Smp. 114 bis 115° (bei raschem Erhitzen). Bei langsamem Erhitzen findet man unscharfe Schmelzpunkte von 120 bis 149°. Ausbeute: 0,9 g = 45 %.

0,1130 g in 10 cm³ Chloroform: $\alpha_D^{15^0} = +3{,}92^0$,
(im 2 dm-Rohr).

woraus $[\alpha]_D^{15^0} = +173{,}4^0$.

(Drehung des reinen β-Isonitrosokampfers nach M. O. Forster, Soc. 83, 535 [1903]: $[\alpha]_D^{15^0} = +172{,}9^0$). Bei Anwendung von größeren Mengen erhält man trotz längerer Reaktionsdauer etwas schlechtere Ausbeuten.

Beckmannsche Umlagerung des α-Isonitrosokampfers.

1 g α-Isonitrosokampfer wird in 100 cm³ abs. Äther gelöst, die ätherische Lösung auf 0° abgekühlt und mit 1,5 g Phosphorpentachlorid (1¼ Mol.) versetzt. Nach einer halben Stunde wird die ätherische Lösung vom überschüssigen Pentachlorid abgegossen, mit Eiswasser geschüttelt, getrocknet und verdampft. Man erhält so 0,7 g (70 %) α-Kampfernitrilsäure vom Smp. 140°, die nach dem Umkristallisieren aus Ligroin und Benzol bei 152° schmilzt (Smp. der α-Kampfernitrilsäure 151 bis 152°).

Beckmannsche Umlagerung des β-Isonitrosokampfers.

1 g β-Isonitrosokampfer wird in 100 cm³ abs. Äther gelöst und in derselben Weise wie oben weiterbehandelt. Die ätherische Lösung hinterläßt ein öliges Produkt, das nach dem Reiben mit einem Glasstab erstarrt. Man kocht das erstarrte Produkt mit verd. Salzsäure aus, wobei 0,25 g (25 %) α-Kampfernitrilsäure vom Smp. 145° (umkr. 150°) zurückbleiben; die salzsaure Lösung scheidet nach dem Einengen und Abkühlen 0,55 g (50 %) Kampfersäure vom Smp. 181—183° ab. Eine Mischprobe mit reiner Kampfersäure (Smp. 187°) schmilzt bei 185°.

1 g β-Isonitrosokampfer wird in derselben Weise umgelagert. Der Rückstand aus der ätherischen Lösung wird nun mit Wasser

aufgekocht und filtriert. Auf dem Filter bleiben 0,20 g (18 %) α-Kampferamidsäure vom Smp. 166° zurück. Nach dem Umkristallisieren schmilzt diese Substanz bei 174° (Smp. der reinen α-Kampferamidsäure 174—175°). Das Filtrat scheidet beim Abkühlen 0,55 g (55 %) weißer Nadeln vom Smp. 146° ab, die aus α-Kampfernitrilsäure bestehen (Mischprobe Smp. 148°).

Einwirkung von CH_3 . Mg . I auf das Claisensche Gemisch.

Wir erhielten nach den Angaben von M. O. Forster[40]) aus 20 g Isonitrosokampfer 6,5 g α-Hydroxyoxim (roh) und 12,5 g β + γ Hydroxyoxim (roh), zus. 19 g = 87 %.

Die fraktionierte Kristallisation der beiden Rohoxime, die wir zur Beantwortung der Frage nach der Existenz eines β-Oxims unternahmen, verlief folgendermaßen:

α-Rohoxim:

a) Kristallisation aus Ligroin:	1. Fraktion	Smp. 177,5°
	2. „	„ 177°
	3. „	„ 177°
	4. „	„ 178°
b) Zweite Kristallisation aus verd. Alkohol	1. Fraktion	Smp. 178°
	2. „	„ 177,5°
	3. „	„ 183°
	(Rest aus der Mutterlauge).	[γ-Oxim]

(β + γ)-Rohoxim:

			Mutterlauge:
I. Kristallisation aus Ligroin	1. Fr.	Smp. 183—183,5°	Smp. 168° (a)
	2. „	„ 184°	Smp. 172° (Spur)
	3. „	„ 184°	Smp. 158° (Spur)

[40]) M. O. Forster, Soc. 87, 236 (1905).

II. Kristallisation der Fraktionen vom Smp. 183 bis 184° aus Ligroin . . .	1. Fr. Smp. 187° 2. „ „ 183° 3. „ „ 185° 4. „ „ 185° 5. „ „ 184°	Mutterlauge: Smp. 163° (b)
III. Letzte 5 Fraktionen getrennt aus Ligroin kristallisiert	1. Fr. Smp. 187° 2. „ „ 186° 3. „ „ 187° 4. u. 5. „ 185°	Mutterlauge: Smp. 170°, umkrist. Smp. 168° (c).
IV. Sämtliche 5 Fraktionen zus. aus Ligroin umkristallisiert	1. Fr. Smp. 187° 2. „ „ 185°, nochmals umkr. Smp. 187°. Mutterlauge: Smp. 180° (d).	

a Knötchen vom Smp. 168° umkristallisiert aus Ligroin: verfilzte Nädelchen vom Smp. 183° (?) (β-Oxim)

(b + c) aus Ligroin umkristallisiert . . . . Smp. 166°

d aus Ligroin umkristallisiert . . . . . Smp. 176°.

Ausbeute: α-Oxim 4 g
β-? Oxim 0,6 g
γ-Oxim 7,2 g

Sämtliche anderen Fraktionen sind weniger als 0,1 g. Die drei Oxime geben unter sich keine Schmelzpunktsdepression, die kristallographische Untersuchung zeigt nur Unterschiede in der Doppelbrechung und auch diese sind sehr gering.

Ein Gemisch von gleichen Teilen α- und γ-Oxim (aus Ligroin kristallisiert) hat ungefähr dasselbe Aussehen wie das „β-Oxim" und schmilzt bei 182°.

Einwirkung von CH_3MgI auf α-Isonitrosokampfer.

2 g α-Isonitrosokampfer werden nach der Forsterschen Vorschrift mit Methylmagnesiumjodid in Reaktion gebracht. Der un-

veränderte Isonitrosokampfer wird mit 10%iger Kalilauge aus der ätherischen Lösung entfernt, und diese eingedampft. Das zurückbleibende Rohprodukt (1,0 g = 46 %) wird mit wenig heißem Ligroin ausgezogen, der Rückstand (0,8 g) zeigt den Smp. 187 ° und ist reines γ-Oxim. Aus der Ligroinlösung werden drei Fraktionen isoliert:

1. Fraktion Smp. 187 °
2. „ „ 182 °
3. „ „ 183 °

Das Reaktionsprodukt besteht ausschließlich aus γ-Oxim.

Nach Abschluß des größten Teils unserer Versuche wurde gelegentlich ein reineres γ-Oxim aufgefunden. Durch fraktionierte Extraktion der ätherischen Lösung mit 5%iger Kalilauge erhält man zuerst unveränderten Isonitrosokampfer, dann ein Gemisch von Isonitrosokampfer mit γ-Oxim und zuletzt reines γ-Oxim vom Smp. 193 °. Nach dreimaligem Umkristallisieren aus Ligroin (75—95 °) schmilzt das letztere bei 195 °.

0,0984 g in 10 cm³ Chloroform:

$$\alpha \, {}^{15^0}_{D} = + 1{,}12\,^0, \text{ woraus } [\alpha] \, {}^{15^0}_{D} = + 56{,}9\,^0.$$

Einwirkung von CH_3MgI auf β-Isonitrosokampfer.

Die ätherische Lösung liefert nach Entfernung des unangegriffenen Isonitrosokampfers beim Eindampfen 1,9 g (87 %) weißes, etwas öliges Rohprodukt, das nach dem Umkristallisieren aus Ligroin den Smp. 184 ° zeigt.

0,2312 g in 10 cm³ Chloroform [41]):

$$\alpha \, {}^{15^0}_{D} = + 3{,}05\,^0, \text{ woraus } [\alpha] \, {}^{15^0}_{D} = + 66{,}0\,^0.$$

Das Produkt vom Smp. 184 ° (1 g) wird in Äther gelöst und mit 25%iger Kalilauge durchgeschüttelt. Aus der alkalischen Lösung erhält man durch Ansäuern ein Produkt vom Smp. 186 ° (0,2 g), also γ-Oxim. Die ätherische Lösung hinterläßt nach dem Abdampfen einen Rückstand vom Smp. 183 ° (0,8 g), der aus Ligroin umkristallisiert wird:

---

[41]) Sämtliche Drehungsbestimmungen sind im 2 dm-Rohr ausgeführt.

1. Fraktion Smp. 185° (γ-Oxim)
2. „ „ 184,5°
3. „ „ 183°
4. „ „ 183°
5. „ „ 179° } (α-Oxim).
6. „ „ 177,5° }

Es bildet sich demnach aus dem β-Isonitrosokampfer ein Gemisch von α- und γ-Hydroxyoxim, was mit der leichten Umwandlung des β-Isonitrosokampfers in die α-Form zusammenhängt.

Kristallisation eines Gemisches von α- und γ-Hydroxyoxim.

Ein Gemisch von ungefähr gleichen Teilen α- und γ-Hydroxyoxim (Smp. 183,5°) wird aus Ligroin umkristallisiert:

1. Fraktion Smp. 187° (γ-Oxim)
2. „ „ 185°
3. „ „ 183°
4. „ „ 183°
5. „ „ 179° (α-Oxim)

Oxydation der Hydroxyoxime.

Je 2 g α- und γ-Hydroxyoxim werden in verd. Kalilauge gelöst und je 15 g Kaliumferricyanid in 100 cm³ Wasser zugegeben. Nach dem Zusatz des Oxydationsmittels tritt sofort eine Trübung auf, nach kurzer Zeit färbt sich die Flüssigkeit tiefgrün unter Ausscheidung eines dicken, gallertigen Niederschlags, der abfiltriert und im Exsikkator getrocknet wird (je 1 g). Das Produkt aus α-Hydroxyoxim schmilzt bei 96,5°, das aus γ-Hydroxyoxim bei 97°, die Mischprobe beider bei 96°, sie sind also identisch. Eine kleine Menge dieser Substanzen läßt sich aus Schwefelkohlenstoff und Ligroin umkristallisieren, wendet man etwas größere Mengen an, so entstehen terpentinähnlich riechende Öle. Auch die Extraktion mit Äther liefert nur ein öliges Produkt. Alle diese Substanzen sind stickstoffhaltig.

0,5 g Hydroxyoxim werden in verd. Kalilauge gelöst und 4 g Kaliumferricyanid in 25 cm³ Wasser zugegeben. Nach zwölfstündigem Stehen ist der zuerst entstandene Niederschlag fast vollständig

in Lösung gegangen, beim Ansäuern fällt ein gelbes, stickstoffhaltiges Öl aus, das die Nitroreaktion von Konowalow gibt und, in Alkali gelöst, mit Bromwasser ein gelbes, festes Bromderivat liefert.

Wasserabspaltung aus dem γ-Hydroxyoxim.

4,2 g γ-Hydroxyoxim werden mit 30 cm³ 10%iger Schwefelsäure eine Stunde auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Das entstandene Öl wird mit Äther aufgenommen, die ätherische Lösung getrocknet und verdampft. Man erhält auf diese Weise 3,5 g (92 %) Rohprodukt, das beim Abkühlen erstarrt.

0,1990 g in 10 cm³ Chloroform: $\alpha_D^{15^0} = +3{,}21^0$, woraus $[\alpha]_D^{15^0} = +80{,}7^0$.

0,2 g dieses Rohprodukts werden mit 15%iger Kalilauge eine Stunde auf dem siedenden Wasserbad erwärmt. Das entstandene Rohprodukt wird wieder mit Äther aufgenommen, die ätherische Lösung getrocknet und verdampft.

0,1018 g in 10 cm³ Chloroform: $\alpha_D^{15^0} = +0{,}86^0$, woraus $[\alpha]_D^{15^0} = +42{,}2^0$.

2 g γ-Hydroxyoxim werden mit 30 cm³ 15%iger Kalilauge eine Stunde auf dem siedenden Wasserbad erwärmt. Das entstandene Rohprodukt wird mit Äther extrahiert; es erstarrt in der Kälte, wird aber bei gew. Temperatur wieder flüssig. Ausbeute: 1,4 g = 77 %.

0,2272 g in 10 cm³ Chloroform:
$\alpha_D^{15^0} = +1{,}96^0$, woraus $[\alpha]_D^{15^0} = +33{,}1^0$.

1-Acetyl-1,2,2-trimethyl-3-cyancyclopentan (I) (Nitrilketon).

Das Rohprodukt, das bei der Wasserabspaltung aus γ-Hydroxyoxim mittels verd. Schwefelsäure entsteht, wird abgekühlt, auf Ton abgepreßt und in Äther unter Zusatz von Tierkohle gelöst. Die ätherische Lösung wird dann verdampft und der Rückstand wiederum auf Ton abgepreßt. Das auf diese Art gereinigte Nitrilketon schmilzt bei 38—38,5 °.

0,1213 g Substanz: 0,3269 g CO_2 und 0,1006 g H_2O.
0,1061 g Substanz: 7,9 cm³ trockn. N (22 °, 732 mm).
$C_{11}H_{17}ON$ (179,21): Ber.: C 73,69 % H 9,56 % N 7,82 %
Gef.: C 73,52 % H 9,28 % N 8,30 %.

0,2238 g in 10 cm³ Chloroform: $\alpha_D^{15^0} = +3{,}84^0$, woraus $[\alpha]_D^{15^0} = +85{,}8^0$.

Das Nitrilketon bildet farblose Kristalle, die in sämtlichen organischen Lösungsmitteln spielend löslich sind, nur in Wasser sind sie schwer löslich. Mit Wasserdampf ist das Nitrilketon im Widerspruch mit den Angaben von M. O. Forster[42]) leicht flüchtig. Das feste, gereinigte Nitrilketon besitzt im Gegensatz zu dem öligen Rohprodukt nur noch einen ganz schwachen, kampferartigen Geruch.

2,4-Dinitrophenylhydrazon:

0,5 g Nitrilketon und 0,5 g 2,4-Dinitrophenylhydrazin werden in 100 cm³ Alkohol unter Zusatz von einigen Tropfen konz. Salzsäure ½ Stunde zum Sieden erhitzt. Beim Abkühlen fällt das 2,4-Dinitrophenylhydrazon in orangeroten Nädelchen aus; diese werden abfiltriert, und der Rest des Hydrazons aus der alkoholischen Mutterlauge mit Wasser ausgefällt. Ausbeute: 0,8 g = 80 %. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Alkohol schmilzt das 2,4-Dinitrophenylhydrazon bei 180 °.

0,1246 g Substanz: 0,2589 g CO_2 u. 0,0668 g H_2O.
0,0914 g Substanz: 16,2 cm³ trockn. N (20 °, 726 mm).
$C_{17}H_{21}N_5O_4$ (359,31): Ber.: C 56,80 % H 5,89 % N 19,50 %.
Gef.: C 56,69 % H 6,00 % N 19,72 %.

0,2196 g in 10 cm³ Chloroform: $\alpha_D^{15^0} = -0{,}09^0$, woraus $[\alpha]_D^{15^0} = -2{,}1^0$.

Das 2,4-Dinitrophenylhydrazon des Nitrilketons kristallisiert in orangeroten Nädelchen, die in Wasser und Alkohol schwer, in Äther und Chloroform leicht löslich sind.

---

[42]) M. O. Forster, Soc. 87, 239 (1905).

Semikarbazon:

0,5 g Nitrilketon werden in Methylalkohol gelöst und 0,4 g Semikarbazidchlorhydrat + 0,4 g Kaliumacetat in wässeriger Lösung zugegeben. Nach Bedarf wird dann noch Methylalkohol oder Wasser zugegeben, bis eine klare Lösung entsteht. Nach vier bis fünf Tagen wird das ausgeschiedene Semikarbazon abfiltriert und getrocknet, zur Isolierung weiteren Semikarbazons wird der Methylalkohol aus der wässerigen Lösung abgedampft und der entstandene Niederschlag abfiltriert. Ausbeute: 0,57 g (87 %) vom Smp. 226 ° u. Z. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Methylalkohol ist das Semikarbazon rein und schmilzt bei 242 ° u. Z.

0,1343 g Substanz: 0,2992 g CO_2 u. 0,1016 g H_2O.

0,1032 g Substanz: 22,4 cm³ trockn. N (23 °, 729 mm).

$C_{12}H_{20}N_4O$ (236,26): Ber.: C 60,98 % H 8,53 % N 23,72 %

Gef.: C 60,78 % H 8,47 % N 24,01 %.

Das Semikarbazon des Nitrilketons bildet farblose Prismen, die in Wasser, Chloroform, kaltem Methyl- und Äthylalkohol schwer, in heißem Methylalkohol und in Eisessig leicht löslich sind.

Spaltung des Semikarbazons:

3,0 g Semikarbazon werden mit 20%iger Salzsäure ½ Stunde auf dem Wasserbad erhitzt, wobei sich unter vorübergehender Rotfärbung ein Öl abscheidet, das mit Äther extrahiert wird. Die ätherische Lösung hinterläßt nach dem Trocknen und Eindampfen 2,0 g (88 %) Rohprodukt, das beim Abkühlen erstarrt und nach dem Abpressen auf Ton den Smp. 37 ° zeigt (1,6 g).

1-Acetyl-1,2,2-trimethylcyclopentan-3-karbonsäure (II.) (Ketosäure).

2,5 g Nitrilketon werden mit 30 cm³ 15%iger Kalilauge solange gekocht, bis alles in Lösung gegangen ist (5 bis 6 Stunden). Die alkalische Flüssigkeit wird dann filtriert, auf dem Filter bleiben 0,25 g weiße Nädelchen vom Smp. 248 ° (Iminbase) zurück, die Extraktion der alkalischen Flüssigkeit liefert ebenfalls noch eine geringe Menge der Iminbase (vom Smp. 230 °). Die wässerig-alka-

lische Flüssigkeit wird dann angesäuert und ausgeäthert; der Ätherauszug liefert nach dem Trocknen und Eindampfen 2,4 g (87 %) eines Öls, das rasch erstarrt und dann bei 72° wieder schmilzt. Das Rohprodukt wird auf Ton abgepreßt (1,9 g) und dann aus Petroläther (Sp. 40 bis 60°) viermal umkristallisiert. Es gelingt auf diese Weise das Rohprodukt in zwei Stereoisomere zu zerlegen. Als Hauptprodukt erhält man eine Ketosäure vom Smp. 85° (bez. als α-Form), aus den Mutterlaugen eine geringe Menge einer Ketosäure vom Smp. 84° (bezeichnet als β-Form), von der wir aber keine Garantie auf vollständige Reinheit haben. Die Mischprobe beider Säuren schmilzt bei 74°.

Analyse der α-Säure:

0,1232 g Substanz: 0,2998 g CO_2 u. 0,1000 g H_2O.
$C_{11}H_{18}O_3$ (198,20): Ber.: C 66,63 % H 9,15 %
Gef.: C 66,39 % H 9,08 %.

0,1793 g in 10 cm^3 Alkohol:
$\alpha_D^{15°} = +2{,}42°$, woraus $[\alpha]_D^{15°} = +67{,}5°$.

Analyse der β-Säure:

3,756 mg Substanz: 9,040 mg CO_2 u. 3,10 mg H_2O [43]).
$C_{11}H_{18}O_3$ (198,20): Ber.: C 66,63 % H 9,15 %
Gef.: C 65,66 % H 9,24 %.

Die beiden Ketosäuren kristallisieren in weißen, rechteckigen Blättchen, die hygroskopisch sind. In Wasser sind sie ziemlich, in Alkohol und Äther leicht, in kaltem Petroläther schwer löslich.

Das 2,4-Dinitrophenylhydrazon der α-Säure wird aus alkoholischer Lösung erhalten, es schmilzt bei 248° (roh) und ist gelb gefärbt. In Alkali löst sich dieses 2,4-Dinitrophenylhydrazon mit tiefroter Farbe, in Soda gleichfalls, aber erst beim Erwärmen.

Das Semikarbazon der α-Säure wird in essigsaurer Lösung dargestellt. Es bildet farblose Kristalle, die bei 227° u. Z. (roh) schmelzen und sich in Alkali glatt lösen.

---

[43]) Die Mikroanalysen vorliegender Arbeit wurden von Hr. Dr. Schöller, Feinchemie G. m. b. H., Tübingen ausgeführt.

1,8,8-Trimethylbicyclo-[1,2,3]-4-iminooctanon-2 (III) (Iminbase).

4 g Nitrilketon werden mit 100 cm^3 10%iger alkoholischer Kalilauge vier Stunden am Rückflußkühler gekocht, dann wird die alkoholische Lösung in einer Porzellanschale abgedampft und mit wenig Wasser aufgenommen. Zur Entfernung öliger Verunreinigungen wird die wässerige Aufschlämmung mit wenig Äther durchgeschüttelt und dann filtriert. Man bekommt auf diese Weise 3,5 g (87 %) Rohprodukt vom Smp. 245 °. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus heißem Benzol unter Zusatz von Tierkohle erhält man die reine Iminbase vom Smp. 248 °. Die wässerig-alkalische Lösung wird angesäuert und ausgeäthert, aus dem Ätherauszug lassen sich 0,4 g Öl isolieren, das langsam erstarrt (Ketosäure).

0,1124 g Substanz: 0,3033 g CO_2 u. 0,0978 g H_2O.
0,1047 g Substanz: 7,5 cm^3 trockn. N (17 °, 724 mm).
$C_{11}H_{17}ON$ (179,21): Ber.: C 73,69 % H 9,56 % N 7,82 %
Gef.: C 73,61 % H 9,74 % N 8,03 %.

0,1485 g in 10 cm^3 Alkohol:

$\alpha_D^{15^0} = +0{,}66^0$, woraus $[\alpha]_D^{15^0} = +22{,}2^0$.

Molekulargewichtsbestimmung (Schmelzpunktserniedrigung):

0,0913 g Substanz in 20 g Naphtalin
$\triangle$ (Mittel aus 3 Ablesungen): 0,1735 ° C.
$C_{11}H_{17}ON$: Ber.: 179,21, gef.: 181,5.

Die R a s t sche Methode versagt hier, da die Iminbase mit Kampfer keine Schmelzpunktsdepression gibt. Die Iminbase bildet farblose, seidenglänzende Nadeln vom Smp. 248 °, die in Wasser, Äther und kaltem Benzol schwer, in Alkohol, Chloroform und heißem Benzol leicht löslich sind. Sie löst sich ferner leicht in verd. Mineralsäuren, nicht dagegen in Essigsäure. In Pyridin benzoyliert, liefert die Iminbase ein schleimiges Produkt, auch die Benzoylierung nach S c h o t t e n - B a u m a n n führt zu keinem einheitlichen Benzoylderivat.

Einwirkung von N_2O_3 auf die Iminbase.

In eine Lösung von 0,5 g Iminbase in 5 cm³ 10%iger Schwefelsäure wird N_2O_3 bis zur Sättigung eingeleitet. Die Flüssigkeit färbt sich zuerst rot und geht dann in ein tiefes Braunrot über, wobei sich eine ganz geringe Menge brauner, schmieriger Flocken ausscheidet. Die saure Lösung wird unter Eiskühlung mit Soda alkalisch gemacht und der entstandene blauviolette Niederschlag abfiltriert. Ausbeute: 0,55 g (95 %) Nitrosoverbindung vom Smp. 223° u. Z.; nach zweimaligem Umkristallisieren aus Alkohol schmilzt die Substanz bei 239° u. Z.

4,864 mg Substanz: 11,365 mg CO_2 u. 3,47 mg H_2O.
3,043 mg Substanz: 0,358 cm³ trockn. N (15°, 728 mm).
$C_{11}H_{16}O_2N_2$ (208,21): Ber.: C 63,43 % H 7,75 % N 13,46 %
Gef.: C 63,74 % H 7,98 % N 13,36 %.

Das Nitrosoderivat der Iminbase bildet tiefviolette, glänzende Blättchen, die sich in verd. Schwefelsäure mit gelber Farbe lösen und in Essigsäure unlöslich sind. In Natronlauge ist die Substanz mit tiefroter Farbe löslich, sie läßt sich aus dieser Lösung wieder mit Essigsäure unverändert ausfällen. Mit Soda tritt keine Lösung ein. In Wasser ist die Nitrosoverbindung ziemlich löslich, in heißem Alkohol leicht, dagegen in Äther, Chloroform und kaltem Alkohol schwer.

1,8,8-Trimethylbicyclo-[1,2,3]-octandion-2,4 (IV)

(Diketon).

1 g der Iminbase wird mit 5 cm³ konz. Salzsäure im Einschlußrohr vier Stunden auf 150° erwärmt. Die salzsaure Lösung hat nach dem Erhitzen einen weißen Niederschlag abgeschieden, der nach dem Verdünnen mit der gleichen Menge Wasser abfiltriert wird (0,9 g vom Smp. 222°). Die wässerige Lösung wird mit Äther ausgezogen, die ätherische Lösung hinterläßt nach dem Trocknen und Eindampfen 0,1 g vom Smp. 200°. Gesamtausbeute: 1,0 g Rohprodukt = 99 %. Nach zweimaliger Kristallisation aus Ligroin schmilzt die Substanz bei 223°. Die salzsaure Mutterlauge entwickelt mit Natronlauge einen deutlichen Ammoniakgeruch.

4,729 mg Substanz: 12,660 mg CO_2 u. 3,74 mg H_2O.

$C_{11}H_{16}O_2$ (180,19): Ber.: C 73,29 % H 8,95 %

Gef.: C 73,03 % H 8,85 %.

0,1046 g in 10 cm³ Alkohol:

$\alpha \overset{15^0}{D} = -0{,}19^0$, woraus $[\alpha] \overset{15^0}{D} = -9{,}1^0$.

Das Diketon bildet weiße Nädelchen mit schwach braunem Schimmer, die in Wasser ziemlich, in Alkohol, Chloroform und Äther leicht löslich sind. Ebenfalls leicht löslich ist es in Natronlauge und Sodalösung, die sodaalkalische Lösung entfärbt Permanganat momentan. In Chloroform addiert das Diketon Brom.

Veresterung: 0,15 g Diketon werden mit 10 cm³ methylalkoholischer Salzsäure zwei Stunden am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt; die Reaktionsflüssigkeit wird dann mit Wasser verdünnt (Trübung!) und ausgeäthert. Zur Entfernung nicht veresterter Säure wird die ätherische Lösung mit 2 cm³ 10%iger Sodalösung durchgeschüttelt. Man erhält auf diese Weise 0,03 g Diketon zurück. Die ätherische Lösung liefert 0,10 g Methylester in Gestalt eines dicken Öls, das nicht erstarrt. Der Methylester liefert in alkoholischer Lösung mit ammoniakalischer Silberlösung kein Silbersalz, er enthält also keine dreifache Bindung.

Einwirkung von konz. Salzsäure auf die Ketosäure vom Smp. 85 °.

0,1 g Ketosäure vom Smp. 85 ° wird mit 4 cm³ konz. Salzsäure im Einschlußrohr drei Stunden auf 150 ° erhitzt, die Reaktionsflüssigkeit wird dann mit der gleichen Menge Wasser verdünnt und ausgeäthert. Der ätherische Auszug liefert nur eine gelbbraune Schmiere, aus der weder mit Soda, noch mit Alkali ein fester Körper isoliert werden konnte.

Einwirkung von Natriumhypobromit auf das Diketon.

0,2 g Diketon vom Smp. 223 ° werden in überschüssiger Natronlauge gelöst und mit einer Lösung von 0,7 g Brom in eiskalter Natronlauge versetzt. Es tritt zuerst eine Trübung auf, die rasch

wieder in Lösung geht (Monobromid), bei weiterem Zusatz von Hypobromit fällt ein weißer Niederschlag aus (Smp. 154—156 °, bromhaltig!), der sehr wahrscheinlich aus einem Dibromid besteht. Man kocht nun die alkalische Lösung, wobei der Niederschlag in Lösung geht, und mit den Wasserdämpfen charakteristisch riechender Tetrabromkohlenstoff überdestilliert. Dieser wird abfiltriert (0,2 g = 54 %) und auf Ton getrocknet, er schmilzt dann bei 89 °. Nach dem Umkristallisieren aus Methylalkohol schmilzt das Produkt bei 93 °, während reiner Tetrabromkohlenstoff den Smp. 94 ° besitzt. Die alkalische Lösung wird von einem minimalen Niederschlag abfiltriert, unter Zusatz von schwefliger Säure angesäuert und vom entstandenen Niederschlag abfiltriert. Dieser (0,21 g = 95 %) schmilzt bei 185,5 ° und ist identisch mit d-Kampfersäure (Mischprobe Smp. 186 °).

Wasserabspaltung aus dem α-Hydroxyoxim.

2 g α-Hydroxyoxim werden mit 50 cm³ 10%iger Schwefelsäure eine Stunde auf dem siedenden Wasserbad erwärmt. Das dabei gebildete Öl wird mit Äther aufgenommen, das Unlösliche (weiße Nädelchen vom Smp. 288 °) abfiltriert und die ätherische Lösung nach dem Trocknen verdampft. Man erhält auf diese Weise 1,5 g (83 %) eines Öls, das beim Abkühlen in einer Kältemischung erstarrt, bei gew. Temperatur aber wieder flüssig wird.

0,1988 g in 10 cm³ Chloroform: $\alpha_D^{15^\circ} = +2{,}54\,^\circ$, woraus $[\alpha]_D^{15^\circ} = +63{,}9\,^\circ$.

Das erhaltene Öl wird mit 15%iger Kalilauge eine Stunde auf dem Wasserbad erwärmt, dann mit Äther aufgenommen, und die ätherische Lösung verdampft.

0,2082 g in 10 cm³ Chloroform:

$\alpha_D^{15^\circ} = +3{,}42\,^\circ$, woraus $[\alpha]_D^{15^\circ} = +82{,}1\,^\circ$.

Drehungsanstieg: + 18,2 °.

3,5 g α-Hydroxyoxim mit 25 cm³ 10%iger Schwefelsäure 1 Stunde auf dem siedenden Wasserbad erhitzt und das Rohprodukt mit Äther extrahiert. Ausbeute: 2,7 g (85 %) eines Öls, das bei gew. Temperatur nicht fest wird. Als Nebenprodukt treten die weißen ätherunlöslichen Nädelchen auf.

0,2052 g in 10 cm³ Chloroform:

$\alpha_D^{15^0} = +2{,}55^0$, woraus $[\alpha]_D^{15^0} = +62{,}1^0$.

Drehung dieses Öls nach einstündigem Erhitzen mit 15%iger Kalilauge auf dem Wasserbad:

0,2154 g in 10 cm³ Chloroform:

$\alpha_D^{15^0} = +4{,}55^0$, woraus $[\alpha]_D^{15^0} = +105{,}6^0$.

Drehungsanstieg $+43{,}5^0$.

Aus 4,5 g α-Hydroxyoxim wird nach derselben Methode Wasser abgespalten. Ausbeute: 3,6 g Öl (87 %) + 0,4 g Nebenprodukt.

0,1936 g in 10 cm³ Chloroform: $\alpha_D^{15^0} = +2{,}51^0$, woraus $[\alpha]_D^{15^0} = +64{,}8^0$.

0,5 g des Öls werden mit 20 cm³ 15%iger Kalilauge eine Stunde auf dem Wasserbad erhitzt.

0,1809 g in 10 cm³ Chloroform:

$\alpha_D^{15^0} = +2{,}66^0$, woraus $[\alpha]_D^{15^0} = +73{,}5^0$.

Drehungsanstieg: $+8{,}7^0$.

2,9 g des Öls werden in einer Kältemischung abgekühlt, bis sie erstarren, dann rasch abgesaugt und abgepreßt. Auf dem Filter bleiben 0,4 g festes Nitrilketon vom Smp. 36° zurück. Das abgepreßte Öl zeigt die Drehung:

0,2106 g in cm³ Chloroform:

$\alpha_D^{15^0} = +2{,}65^0$, woraus $[\alpha]_D^{15^0} = +62{,}9^0$.

0,5 g dieses Öls werden mit 20 cm³ 15%iger Kalilauge eine Stunde auf dem Wasserbad erwärmt.

0,2435 g in 10 cm³ Chloroform:

$\alpha_D^{15^0} = +3{,}38^0$, woraus $[\alpha]_D^{15^0} = +69{,}4^0$.

Drehungsanstieg: $+6{,}5^0$.

0,4 g vom Nitrilketon durch Abpressen in der Kälte teilweise befreites Öl werden mit Semikarbazidchlorhydrat und Kaliumacetat behandelt. Die entstandenen 0,14 g Semikarbazon entsprechen bei

einer Ausbeute von 83 % 0,13 g Nitrilketon, so daß sich die Zusammensetzung des α-„Anhydrids" folgendermaßen berechnet:

1,5 g Nitrilketon + 2,1 g Cyanhydrin + 0,40 g Nebenprodukt
37,6 % 52,4 % 10 %.

Daß das isolierte Semikarbazon dasselbe ist, wie das des Nitrilketons, zeigt die Mischprobe und der Vergleich der Drehungen der Rohprodukte.

Semikarbazon aus α-„Anhydrid":

0,2057 g in 10 cm³ Eisessig:

$\alpha \overset{15^0}{D} = +0{,}76^0$, woraus $[\alpha] \overset{15^0}{D} = +18{,}5^0$.

Semikarbazon aus dem Nitrilketon:

0,2011 g in 10 cm³ Eisessig:

$\alpha \overset{15^0}{D} = +0{,}69^0$, woraus $[\alpha] \overset{15^0}{D} = +17{,}2^0$.

Die beiden Semikarbazone werden mit Wasser aus der Eisessiglösung ausgefällt, Smp. des ersten 229°, des zweiten 231°, eine Mischprobe beider ergibt keine Schmelzpunktsdepression.

Aus 6,5 g α-Hydroxyoxim wird mit verd. Schwefelsäure Wasser abgespalten. Ausbeute: 5,5 g Öl + 0,65 g Nebenprodukt. 4,5 g des Öls werden mit Semikarbazidchlorhydrat und Kaliumacetat behandelt; man erhält so 2,7 g Semikarbazon, die bei einer Ausbeute von 85 % 2,41 g Nitrilketon entsprechen. Die Zusammensetzung des α-„Anhydrids" berechnet sich dann folgendermaßen:

2,95 g Nitrilketon + 2,55 g Cyanhydrin + 0,65 g Nebenprodukt.
47,9 % 41,5 % 10,6 %.

1,2,2-Trimethyl-1-(α-oxy-α-cyanäthyl)-cyclopenten-3. (V.).
(Cyanhydrin).

Die wässerig-methylalkoholische Mutterlauge des vorhergehenden Versuchs, bei dem das Nitrilketon in Form seines Semikarbazons abgetrennt wurde, wird mit Wasserdampf destilliert. Das Destillat wird ausgeäthert, die ätherische Lösung zur Entfernung der Essigsäure mit wässeriger Sodalösung durchgeschüttelt, ge-

trocknet und verdampft. Man erhält auf diese Weise 1,5 g eines Öls, das im Vakuum destilliert wird (12 mm):

Vorlauf: 70—147 ° farblos, starker Terpengeruch.

Hauptfraktion: 147 ° (Ölbad 215—220 °), schwach riechendes, gelbliches Öl.

Analyse der Hauptfraktion:

0,1056 g Substanz: 0,2854 g CO_2 u. 0,0923 g H_2O.
0,1241 g Substanz: 9,0 cm³ trockn. N (22 °, 734 mm).
$C_{11}H_{17}ON$ (179,21): Ber.: C 73,69 % H 9,56 % N 7,82 %
Gef.: C 73,73 % H 9,78 % N 8,10 %.

0,2672 g in 10 cm³ Chloroform:

$\alpha_D^{15^0} = +4{,}10^0$, woraus $[\alpha]_D^{15^0} = +76{,}7^0$.

Drehung nach einstündigem Erwärmen mit 15%iger Kalilauge auf dem Wasserbad:

0,3296 g in 10 cm³ Chloroform:

$\alpha_D^{15^0} = +5{,}05^0$, woraus $[\alpha]_D^{15^0} = +76{,}6^0$.

Das Cyanhydrin ist ein schwach gelb gefärbtes, dickes Öl von schwach terpenartigem Geruch, das Permanganat in alkoholischer Sodalösung sofort entfärbt. Gegen 2,4-Dinitrophenylhydrazin, Pikrinsäure und Benzoylchlorid verhält es sich indifferent, konz. Schwefelsäure und alkoholische Kalilauge bewirken keine Verseifung.

1-Acetyl-1,2,2-trimethylcyclopenten-3 (VI.)
(ungesättigtes Keton).

Der Vorlauf der Vakuumdestillation vom letzten Versuch, der starken terpenartigen Geruch besitzt, wird in Alkohol gelöst und mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin und einigen Tropfen konz. Salzsäure eine Stunde zum Sieden erhitzt. Beim Abkühlen der alkoholischen Lösung fällt ein orangegelbes 2,4-Dinitrophenylhydrazon aus, das bei 163 ° schmilzt. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Alkohol ist die Substanz rein und schmilzt bei 166 °.

4,823 mg Substanz: 10,265 mg CO_2 u. 2,65 mg H_2O.
3,098 mg Substanz: 0,470 cm³ trockn. N (20°, 730 mm).

$C_{16}H_{20}N_4O_4$ (332.28): Ber.: C 57,81 % H 6,07 % N 16,87 %,
Gef.: C 58,06 % H 6,15 % N 16,98 %.

Das 2,4-Dinitrophenylhydrazon kristallisiert in orangegelben, verfilzten Nädelchen, es ist der Abkömmling eines ungesättigten Ketons, das bei der Vakuumdestillation entstanden ist, da vor der Destillation alle Ketone mit Semikarbazid abgetrennt worden sind.

Das Semikarbazon, das in methylalkoholisch-wässeriger Lösung erhalten wird, schmilzt bei 214°, aus Methylalkohol umkristallisiert bildet es farblose Nadeln vom Smp. 215°.

Versuche zur Blausäureabspaltung aus dem Cyanhydrin.

1. 0,2 g Cyanhydrin vom Sp. 147° (12 mm) werden mit 10%-alkoholischer Kalilauge eine Stunde am Rückflußkühler gekocht, dann wird mit Wasser verdünnt und ausgeäthert. Das nach dem Verjagen des Äthers zurückbleibende Öl wird in 30 cm³ Alkohol gelöst und mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin und einigen Tropfen konz. Salzsäure eine Stunde am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Es tritt keine Bildung von 2,4-Dinitrophenylhydrazon ein. Die alkoholische Lösung wird dann mit 3 cm³ konz. Salzsäure versetzt und nochmals drei Stunden am Rückflußkühler gekocht, beim Abkühlen der Lösung scheidet sich wiederum kein 2,4-Dinitrophenylhydrazon aus. Der geringe gelbe Niederschlag, der auftritt, schmilzt bei 196—198° u. Z. und ist das Chlorhydrat des 2,4-Dinitrophenylhydrazins.

2. 10 g Roh-γ-Hydroxyoxim werden mit 10%iger Schwefelsäure eine Stunde auf dem siedenden Wasserbad erwärmt. Das gebildete Öl wird mit Äther extrahiert und nach dem Abdampfen des Äthers mit 15%iger alkoholischer Kalilauge zwei Stunden am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Der Alkohol wird dann abgedampft und der verbleibende braune Rückstand mit Wasser aufgenommen. Die wässerige Aufschlämmung wird mit wenig Äther extrahiert, um die öligen Verunreinigungen von der gebildeten

Iminbase zu trennen. Nachdem diese abfiltriert worden ist, wird die ätherische Lösung abgetrennt und verdampft. Der ölige Rückstand wird in Alkohol gelöst und mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin und einigen Tropfen konz. Salzsäure eine Stunde zum Sieden erhitzt. Beim Abkühlen fallen 0,5 g 2,4-Dinitrophenylhydrazon vom Smp. 165° aus, die identisch sind mit dem 2,4-Dinitrophenylhydrazon des ungesättigten Ketons (Mischprobe: Smp. 165,5°).

Das Nebenprodukt vom Smp. 291°.

Das bei der Wasserabspaltung aus α-Hydroxyoxim erhaltene Nebenprodukt vom Smp. 288° wird zweimal aus Alkohol umkristallisiert und schmilzt dann bei 291°.

0,1106 g Substanz: 0,2719 g CO_2 u. 0,0964 g H_2O.
0,1747 g Substanz: 11,3 cm³ trockn. N (21°, 740 mm).

$C_{22}H_{38}O_4N_2$ (394,44): Ber.: C 66,96 % H 9,71 % N 7,10 %
Gef.: C 67,07 % H 9,75 % N 7,31 %.

Molekulargewichtsbestimmung (Schmelzpunktserniedrigung in Naphtalin):

0,0230 g in 20 g Naphtalin
△ (Mittel aus 3 Ablesungen): 0,023°.
$C_{22}H_{38}O_4N_2$ Ber.: 394,44, gef.: 345,0.

Die Rastsche Methode ist hier nicht anwendbar, da die Substanz sich in Kampfer nicht löst. Das Nebenprodukt kristallisiert in farblosen, langen Nadeln, die in Wasser, kaltem Alkohol und Äther schwer, in heißem Alkohol leicht löslich sind. Es hat weder basischen, noch sauren Charakter.

d-Kampfer-2,4-dinitrophenylhydrazon.

0,5 g d-Kampfer und 0,5 g 2,4-Dinitrophenylhydrazin werden unter Zusatz von einigen Tropfen Salzsäure in 50 cm³ Alkohol eine halbe Stunde zum Sieden erhitzt. Beim Abkühlen der alkoholischen Lösung fällt das 2,4-Dinitrophenylhydrazon des d-Kamp-

fers aus, das abfiltriert wird. Ausbeute: 0,95 g (87 %) vom Smp. 174 °. Aus heißem Alkohol kristallisiert es in langen orangeroten Nadeln vom Smp. 174 °.

0,1078 g Substanz: 16,1 cm^3 trockn. N (15 °, 729 mm).

$C_{16}H_{20}N_4O_4$ (332,28): Ber.: N 16,87 %,
Gef.: N 16,98 %.

Das 2,4-Dinitrophenylhydrazon wurde dargestellt zum Vergleich mit dem 2,4-Dinitrophenylhydrazon des ungesättigten Ketons vom Smp. 166 °. Eine Mischprobe beider schmilzt bei 150 °.

Lebenslauf.

Ich, Walter Theilacker, wurde am 25. Februar 1903 als Sohn des Zeichners Albert Theilacker in Schnaitheim (OA. Heidenheim) geboren. Im Jahre 1909 trat ich in die dortige Volksschule ein, um diese dann im Jahre 1910 mit dem Realgymnasium in Heidenheim zu vertauschen. Dort legte ich im Frühjahr 1921 die Reifeprüfung ab. Im Sommersemester 1921 begann ich mit dem Studium der Chemie an der Universität Tübingen und bestand im März 1923 das anorganische und im Mai 1924 das organische Verbandsexamen. Im Sommersemester 1924 begann ich dann meine Doktorarbeit unter Leitung von Herrn Professor Dr. J. Meisenheimer und brachte sie im Mai 1926 zum Abschluß.